

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Красноярский государственный аграрный университет

Н.В. Новоселова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Курс лекций

Рекомендовано научно-методическим советом Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям 110201.65 «Агрономия» и 110102.65 «Агроэкология»

Красноярск 2009

ББК 22.46 я73

Н 74

Рецензенты:

*Н.Д. Сорокин, д-р биол. наук, проф., зав. лаб.
лесной микробиологии Института леса СО РАН
А.Н. Васильев, д-р биол. наук, проф., зав. каф. ботаники
Краснояр. гос. пед. ун-та им. В.П. Астафьева*

Н 74 **Новоселова, Н.В.**

Физико-химические методы анализа: курс лекций / Н.В. Новоселова; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2009. – 163 с.

Курс лекций предназначен для студентов института агроэкологического менеджмента, может быть рекомендован для студентов факультета пищевой и перерабатывающей промышленности, а также для студентов естественнонаучных специальностей.

ББК 22.46 я73

© Новоселова Н.Н., 2009

© Красноярский государственный
аграрный университет, 2009

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
Лекция №1. ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, СВЯЗЬ С ДРУГИМИ ДИСЦИПЛИНАМИ. ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	9
1.1. Основные понятия.....	9
1.2. Характеристика физико-химических методов анализа.....	11
Лекция №2. ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДОВ И ВЛИЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ НА НЕЕ. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ФХМА	13
2.1. Классификации чувствительности.....	13
2.2. Основные приемы физико-химических методов анализа.....	19
Лекция №3. КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	20
3.1. I группа.....	20
3.2. II группа.....	22
3.3. III группа.....	23
Лекция №4. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	25
4.1. Обработка полученных результатов.....	25
4.2. Статистическая обработка результатов наблюдений.....	28
4.3. Графическая обработка результатов анализа.....	31
4.4. Правила обработки и выражения численных результатов анализа.....	35
Лекция №5. ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	36
5.1. Теоретические основы.....	36
5.2. Основные узлы спектральных приборов.....	37
5.3. Фотоэлектрические методы.....	42
5.4. Химико-спектральный анализ.....	43
5.5. Фотометрия пламени.....	43
5.6. Практическое применение.....	44
5.7. Общая характеристика метода.....	44
Лекция №6. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АДсорбЦИОННЫЙ АНАЛИЗ	45
6.1. Теоретические основы.....	45
6.2. Спектры поглощения.....	46
6.3. Основные узлы приборов молекулярной спектроскопии.....	50

6.4. Методы адсорбционного анализа.....	52
6.5. Практическое применение.....	54
6.6. Общая характеристика метода.....	54
Лекция №7. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ.....	55
7.1. Теоретические основы.....	55
7.2. Основные узлы приборов.....	56
7.3. Количественные определения.....	57
7.4. Практическое применение.....	59
7.5. Общая характеристика метода.....	59
Лекция №8. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ.....	60
8.1. Теоретические основы.....	60
8.2. Классификация различных видов люминесценции.....	62
8.3. Основные узлы приборов.....	63
8.4. Характеристики и закономерности люминесценции.....	64
8.5. Практическое применение.....	66
8.6. Общая характеристика метода.....	67
Лекция №9. РЕФРАКТОМЕТРИЯ И ПОЛЯРИМЕТРИЯ.....	67
9.1. Теоретические основы.....	68
9.2. Приборы для определения показателя преломления.....	70
9.3. Приборы для поляриметрических измерений.....	71
9.4. Рефрактометрические и поляриметрические методики анализа.....	73
9.5. Практическое применение.....	74
Лекция №10. НЕФЕЛОМЕТРИЯ И ТУРБИДИМЕТРИЯ.....	75
10.1. Теоретические основы.....	75
10.2. Приборы для нефелометрических и турбидиметрических определений.....	77
10.3. Практическое применение.....	78
10.4. Общая характеристика методов.....	79
Лекция №11. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	79
11.1. Теоретические основы.....	79
11.2. Установка для измерения потенциала в потенциометрии.....	80
11.3. Прямая потенциометрия.....	84
11.4. Потенциометрическое титрование.....	86
11.5. Практическое применение.....	88
11.6. Общая характеристика метода.....	89
Лекция №12. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	90
12.1. Теоретические основы.....	90
12.2. Прямая кондуктометрия.....	93

12.3. Кондуктометрическое титрование.....	94
12.4. Высокочастотное титрование.....	96
12.5. Практическое применение.....	96
12.6. Общая характеристика метода.....	97
Лекция №13. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	98
13.1. Теоретические основы.....	98
13.2. Схема полярографической установки.....	100
13.3. Прямая полярография.....	101
13.4. Амперометрическое титрование.....	103
13.5. Практическое применение.....	104
13.6. Общая характеристика метода.....	105
Лекция №14. ЭЛЕКТРОЛИЗ И КУЛОНОМЕТРИЯ.....	105
14.1. Теоретические основы.....	106
14.2. Схема установки для электролиза.....	108
14.3. Виды электролиза.....	108
14.4. Прямая кулонометрия.....	109
14.5. Кулонометрическое титрование.....	110
14.6. Практическое применение.....	111
14.7. Общая характеристика методов.....	112
Лекция №15. ЭКСТРАКЦИЯ.....	113
15.1. Теоретические основы.....	113
15.2. Распределение вещества между двумя растворителями.....	114
15.3. Основные количественные характеристики.....	115
15.4. Экстракция внутрикомплексных соединений.....	116
15.5. Экстракция ионных ассоциатов.....	117
15.6. Скорость экстракции.....	117
15.7. Практическое применение.....	117
15.8. Общая характеристика метода.....	118
Лекция №16. ХРОМАТОГРАФИЯ.....	119
16.1. Теоретические основы.....	120
16.2. Основные методы хроматографического анализа, их классификация.....	121
16.3. Теоретические представления в хроматографии.....	123
16.4. Основные узлы приборов.....	124
16.5. Общая характеристика метода.....	126
Лекция №17. ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ.....	126
17.1. Газовая хроматография.....	127
17.2. Жидкостно-адсорбционная хроматография.....	129
17.3. Тонкослойная хроматография.....	130

17.4. Жидкостно-жидкостная хроматография.....	131
17.5. Высокоэффективная жидкостная хроматография.....	132
17.6. Гель-хроматография.....	133
17.7. Ионообменная хроматография.....	134
17.8. Ионная хроматография.....	135
Лекция №18. РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ	
АНАЛИЗА.....	137
18.1. Теоретические основы.....	137
18.2. Взаимодействие радиоактивного излучения с веществом и счетчики излучения.....	139
18.3. Оптимальное время регистрации.....	141
18.4. Методики анализа, основанные на измерении радиоактивности.....	143
18.5. Практическое применение.....	148
18.6. Общая характеристик методов.....	148
Лекция №19. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЙ	
АНАЛИЗ.....	149
19.1. <i>Масс-спектрометрия</i>	149
19.1.1. Теоретические основы.....	151
19.1.2. Качественный анализ.....	151
19.1.3. Количественный анализ.....	151
19.1.4. Практическое применение.....	151
19.1.5. Общая характеристика метода.....	152
19.2. <i>Термический анализ</i>	152
19.2.1. Теоретические основы.....	152
19.2.2. Схема установки для термического анализа.....	154
19.2.3. Практическое применение.....	155
19.2.4. Общая характеристика метода.....	155
Лекция №20. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	156
20.1. Теоретические основы.....	156
20.2. Основные приемы кинетических методов анализа.....	157
20.3. Практическое применение.....	158
20.4. Общая характеристика методов.....	159
ВОПРОСЫ ДЛЯ ЭКЗАМЕНА.....	160
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	161

ВВЕДЕНИЕ

Курс физико-химических методов анализа завершает общетеоретическую химическую подготовку студентов агрохимических специальностей сельскохозяйственных вузов. Теоретически освоить современные физико-химические (инструментальные) методы анализа в курсе аналитической химии невозможно, так как по программе сначала изучают аналитическую химию, затем органическую, физическую и коллоидную. Выделение физико-химических методов анализа в самостоятельную дисциплину позволяет в процессе обучения развить у студентов навыки работы с современной аппаратурой.

Приведенные методы неравнозначны как по аналитическим возможностям, так и по сложности решаемых при их помощи задач. Условно их можно разделить на две группы: методы изучения биологических процессов и аналитические.

К первой группе относят ионометрический, газохроматографический и инфракрасный спектрофотометрический методы анализа. Они помогают решать основную задачу агрохимии – изучение взаимоотношений растений с почвой, удобрениями и окружающей средой. Во вторую группу входят эмиссионно-спектрофотометрический, пламенно-фотометрический, атомно-абсорбционный, рентгенно-спектральный методы, при помощи которых исследуют трансформацию и баланс биофильных элементов в системе почва-удобрение-растение-атмосфера. Перечисленные методы служат основой при решении задач повышения плодородия почв, определения качества удобрений, урожая, кормов и др.

Агрохимический анализ растений применяют: при оценке качества урожая сельскохозяйственных культур и его изменений в зависимости от условий выращивания, в том числе от внесения удобрений; для установления размеров выноса элементов питания с урожаем и процесса их потребления в течение вегетации; для диагностики питания растений и уточнения их потребности в удобрениях; при изучении использования растениями питательных элементов из удобрений; для определения остаточных количеств пестицидов и продуктов их метаболизма в растениеводческой продукции.

Основные задачи агрохимического анализа почвы: установление обеспеченности растений элементами питания и, следовательно-

но, потребности в удобрениях; изучение требований конкретных почв к применению удобрений и проведению химической мелиорации, учитывающих их поглотительную способность, реакцию среды и буферность почвенного раствора (т.е. способность противостоять изменению реакции среды), засоленность и т.д.; наблюдение за динамикой содержания питательных элементов в почве и их доступностью растениям в зависимости от приемов агротехники, доз, способов и форм удобрений; изучение процессов взаимодействия удобрений и пестицидов с почвой.

Агрохимический анализ удобрений применяют: при оценке качества местных органических удобрений и его изменения в зависимости от условий накопления, хранения и использования; для определения содержания действующего вещества в промышленных минеральных удобрениях и мелиорирующих материалах для проверки их соответствия стандартам; при установлении доступности питательных веществ из удобрений для растений и изучении процессов превращения этих веществ в почве.

В исследованиях все шире используют математические методы оценки точности опытов и достоверности их результатов для выявления зависимости между дозами и видами удобрений и урожаем, для моделирования процессов поглощения питательных веществ растениями, превращения их и потерь из почвы и удобрений, а также для экономической оценки эффективности применения удобрений.

Цель изучения курса – ознакомить студентов с основами физико-химических методов и принципами работы аналитической аппаратуры.

В задачи изучения курса входит освоение:

- оптических методов анализа;
- электрохимических методов;
- методов разделения и концентрирования;
- методов, отнесенных к другим физико-химическим методам анализа.

Лекция № 1

ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, СВЯЗЬ С ДРУГИМИ ДИСЦИПЛИНАМИ. ХАРАКТЕРИСТИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

План

- 1.1. Основные понятия.
- 1.2. Характеристика физико-химических методов анализа.

1.1. Основные понятия. Физико-химический анализ объединяет большое число количественных методов, основанных на измерении различных физических свойств соединений или простых веществ с использованием соответствующих приборов. К таким свойствам относятся: плотность, поверхностное натяжение, вязкость, поглощение лучистой энергии, помутнение, излучение, комбинационное рассеяние света, вращение плоскости поляризации света, показатель преломления, дисперсия, флуоресценция и фосфоресценция, дифракция рентгеновских лучей и электронов, ядерный и электронный магнитный резонанс, полуэлектродные потенциалы, потенциалы разложения, электрическая проводимость, диэлектрическая постоянная, магнитная восприимчивость, температура фазовых превращений, теплота реакции, теплопроводность, радиоактивность и другие физические свойства.

Методы анализа в агрохимии оценивают не только с позиций экспрессности, производительности и информативности, но и по возможности выполнения автоматизированных, дистанционных наблюдений с использованием вычислительной техники.

Лабораторные методы анализа растений, почв и удобрений включают биохимические, микробиологические методы. Количественный агрохимический анализ растений, почв и удобрений основан на методах химического количественного анализа, однако имеет и определенную специфику, обусловленную особенностями объектов исследований. Многообразие органических и неорганических соединений в составе растений, почв, а также удобрений создает значительные трудности при анализе. В агрохимических исследованиях используют все существующие методы количественного анализа,

особенно распространены различные виды фотометрии, потенциометрии, хроматографии.

В исследованиях все шире используют математические методы оценки точности опытов и достоверности их результатов для выявления зависимости между дозами и видами удобрений и урожаем, для моделирования процессов поглощения питательных веществ растениями, превращения их и потерь из почвы и удобрений, а также для экономической оценки эффективности применения удобрений.

Новые технологии возделывания культурных растений основаны на достижениях науки и передовой практики, эффективном использовании удобрений, химических средств защиты растений и других материально-технических ресурсов, четком соблюдении технологической дисциплины. При этом большое внимание уделяют организации производства на базе технологических процессов и схем, не нарушающих экологического равновесия в природе.

Для выполнения физико-химических анализов нужна специальная аппаратура, требующая умелого обращения. Поэтому успех и широкое использование физико-химических методов в почвоведении зависят, прежде всего, от подготовки агрохимиков в данной области. Сложные требования предъявляются к установке, наладке и ремонту приборов. Эту часть работы в лабораториях должны выполнять технические работники, а исследователь обязан хорошо знать принципы метода и устройство прибора, порядок работы на нем, возможности и недостатки аппаратуры, источники возможных ошибок.

Задача физико-химического анализа, созданного на основе трудов Д.И. Менделеева, Я.Х. Вант-Гоффа, Н.С. Курнакова и других ученых, заключается в изучении соотношений между составом и свойствами химически равновесных систем. Результаты подобных исследований выражают в диаграммах «состав – свойство», исследование которых дает возможность обнаружить образование новых стойких и нестойких химических соединений между исследуемыми компонентами, изучить влияние отдельных компонентов на свойства всей системы. Частный случай физико-химического анализа представляет использование различных свойств сложных систем для определения их состава. Эта область физико-химического анализа особенно важна в аналитической агрохимии.

В большинстве случаев зависимость свойств вещества от его состава очень сложна. Часто одно и то же свойство соответствует различным значениям состава, т.е. свойство оказывается много-

значной функцией состава, что затрудняет применение его для аналитических целей. Поэтому для прямых физико-химических методов, при которых состав определяется как функция свойства, используют только те участки полной диаграммы «состав – свойство», где состав однозначно определяет свойства. В практику аналитической агрохимии вошли и косвенные физико-химические методы, в которых то или иное физическое свойство используют как индикатор для установления точки эквивалентности титрования.

Широкое распространение физико-химических методов анализа в первую очередь связано с их значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если при помощи обычных химических методов можно установить концентрацию вещества порядка 10^{-5} моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум меньше примерно на пять порядков, т.е. $10^{-9} \dots 10^{-10}$ моль/л. Это преимущество особенно важно в связи с тем, что в агрохимическом анализе значительное место занимает определение следов веществ.

Другое преимущество физико-химических методов – их селективность. Спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно качественно и количественно определять десятки компонентов. В производственных условиях для анализа малых навесок и установления следов примесей эти методы незаменимы.

Возможность автоматизировать аналитический процесс, а в ряде случаев выполнять его, не разрушая исследуемый объект, даже в живом растении, – еще одно несомненное преимущество физико-химических методов анализа в агрохимии перед обычными химическими методами.

Существенным недостатком большинства физико-химических методов является то, что для их практического применения требуются эталоны, стандартные растворы и градуировочные графики.

1.2. Характеристика физико-химических методов анализа

Физико-химические методы анализа позволяют в производственных условиях автоматически контролировать и регулировать процессы. Такой контроль обеспечивает непрерывное наблюдение за производством и автоматическую запись результатов наблюдений. В качестве контролирующих приборов применяют различные автоматические анализаторы.

В сельском хозяйстве автоматическое регулирование широко используют при гидропонном выращивании сельскохозяйственных культур и в биотехнологии.

Практически все физико-химические методы исследования основаны на предварительно изученной зависимости состав – свойство.

Первый этап разработки и применения любого физико-химического метода – установление зависимости между составом исследуемой пробы и тем или иным ее свойством, выраженным обычно математически в виде формулы или графика.

Еще одна характерная черта физико-химических методов анализа – независимость показателей свойств вещества или системы в обычных условиях от его объема. Например, потенциал электрода не зависит от того, в какой объем раствора он погружен; интенсивность излучения веществом, которое вводят в пламя горелки, не зависит от общего объема введенного раствора, а определяется только скоростью его подачи и концентрацией. Это позволяет значительно упростить процедуру исследования.

Кроме того, некоторые физико-химические методы позволяют изучать состав, строение, свойства почв и растений без каких-либо химических операций. Современная промышленность массово выпускает ионоселективные электроды для определения рН, рСа, рК, рNa, рNO₃, рNH₄, рCl и др. Такие электроды можно погрузить в почву или ввести в растение непосредственно в поле и постоянно или периодически снимать показания как визуально, так и в автоматическом режиме. Метод инфракрасной спектроскопии дает подробную характеристику важнейших атомных групп и химических связей в неизменном образце почв или биообъектов.

Возможность работать с ненарушенными образцами имеет значение по двум причинам. Во-первых, при помощи этого приема мы получаем информацию об истинном состоянии почвы или растения и их компонентов, тогда как при химическом анализе мы составляем лишь предположительное заключение об объекте на основе данных о составе растворов. Во-вторых, именно такие методы позволяют осуществлять дистанционные измерения как при помощи постоянно погруженных в почву датчиков, так и путем измерения спектров отражения почв и растений при помощи приборов, установленных на самолётах или искусственных спутниках. Однако не все инструментальные методы обладают такими возможностями. Например, во

время эмиссионного спектрального анализа проба полностью испаряется в пламени вольтовой дуги.

Физико-химические методы анализа – это экспресс-методы. Несмотря на то, что при этом используют дорогостоящую аппаратуру, достигается большая экономия средств и сил благодаря скорости определения. Вместе с тем большая часть методов обладает и высокой чувствительностью, что значительно расширяет возможности исследования и одновременно позволяет снизить расходы реактивов.

Контрольные вопросы

1. Дайте характеристику физико-химических методов анализа.
2. Какие физические свойства используют при физико-химических методах анализа?

Лекция №2

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЕТОДОВ И ВЛИЯЮЩИЕ ФАКТОРЫ НА НЕЕ. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ФХМА

План

- 2.1. Классификация чувствительности.
- 2.2. Основные приемы физико-химических методов анализа.

2.1. Классификации чувствительности

Высокая чувствительность, избирательность и селективность физико-химических методов анализа позволяют устанавливать содержание в почве и растениях не только макро-, но и микроэлементов. Физиологическая роль микроэлементов изучена еще недостаточно из-за сложности определения концентраций микроколичеств биогенных элементов в сложных биологических системах, а также затруднений при установлении динамики их поступления из почвы в растение на фоне различных доз минеральных удобрений.

Для анализа объекта на содержание микроэлементов первостепенное значение приобретает чистота используемых реактивов. Чистые вещества имеют одинаковый состав и проявляют одинаковые свойства независимо от происхождения и тем самым отличаются от смесей. Вещества, используемые в химических лабораториях, имеют различную чистоту.

Примеси, входящие в состав реактивов, принято разделять на три группы: *микрoконцентрации*, к которым относят содержание примеси в пределах $10^{-2} \dots 10^{-5}\%$ (от 100000 до 100 частей на миллиард, или ppb); *ультрамикрoконцентрации*, которым отвечает диапазон $10^{-5} \dots 10^{-8}\%$ (100...0,1 ppb); *субмикрo-концентрации*, содержание $10^{-8} \dots 10^{-11}\%$ примеси (0,1...0,0001 ppb). В первом случае обычно определяют количество примеси в микрограммах (1 мкг= 10^{-6} г), во втором – в нанoграммах (1 нг = 10^{-9} г), в третьем – в пикограммах (1 пг= 10^{-12} г).

Лучшие реактивы, выпускавшиеся в нашей стране в 30-х годах XX века, содержали не менее $10^{-3}\%$ посторонних веществ, при этом по содержанию примесей их квалифицировали как чистые (Ч), химически чистые (ХЧ) и чистые для анализа (ЧДА). В металлах для изготовления жаропрочных сплавов допускается не более $10^{-5}\%$ некоторых примесей. В атомной и полупроводниковой промышленности требуются еще более чистые вещества с содержанием примесей не более $10^{-6} \dots 10^{-10}\%$.

С повышением требований к чистоте развивались методы анализа и изменялась терминология. Так, малые концентрации иногда называли «исчезающе малая составная часть», «ничтожные количества», «минимальные количества». В последнее время установился термин *следы*, что соответствует количеству примесей $10^{-1} \dots 10^{-3}\%$, *микроследы* – $10^{-3} \dots 10^{-6}\%$; *ультрамикроследы* – $10^{-6} \dots 10^{-9}\%$ и *субмикроследы* – менее $10^{-9}\%$. Вещества с содержанием примесей $10^{-7} \dots 10^{-9}\%$, по предложению Б.Д. Степина, называют *особо чистыми веществами*. Для отличия одного особо чистого вещества от другого предложено применять систему индексов чистоты, учитывающих число нормируемых микропримесей и их суммарную концентрацию. Наряду с прежней классификацией материалов и реактивов по маркам Ч, ЧДА, ХЧ применяют классификацию их по классам.

По современной классификации особо чистых материалов вещества делят на три класса: А, В и С, которые, в свою очередь, делят на подклассы. Например, вещество подкласса А1 содержит 99,9% основного вещества, а подкласса А2 — 99,99%. Таким образом, цифра после буквы обозначает число девяток после запятой. Вещества класса В делят на четыре подкласса: 3, 4, 5 и 6 с содержанием примесей $10^{-3} \dots 10^{-6}$. Материалы класса С содержат $10^{-7} \dots 10^{-10}\%$ примесей, и их также подразделяют на четыре подкласса.

Классификация чистых веществ базируется на использовании для их анализа групп аналитических методов, различающихся чувствительностью. В класс А входят вещества, в которых можно непосредственно определять содержание основного компонента (основы), а примеси анализировать химическими методами. В классе В представлены вещества, в которых непосредственно определяют только примеси, причем спектральными или физико-химическими методами. Анализ же примесей в веществе класса С возможен лишь при помощи методов высшей чувствительности: электрических измерений, радиоактивационного, кинетического анализа и др.

Количества вещества, содержащего основу и примеси, связаны с массой. По международной системе единиц СИ (The International System of Units. SI), принятой в СССР с 1 января 1963 года, единица массы – килограмм. В аналитической химии массу обычно выражают в граммах или миллиграммах ($1 \text{ мг} = 10^{-3} \text{ г}$). Для меньших частей применяют десятичные приставки: микрограмм ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$), нанограм ($1 \text{ нг} = 10^{-9} \text{ г}$). Для технических целей массовую долю основы выражают в процентах (%), а примесей – в промилле (‰), т.е. тысячных долях. В металлургии чистых металлов чистоту выражают в процентах основного вещества. Например, 99,9999% значит, что сумма примесей в металле составляет $10^{-4}\%$. Содержание основы находят вычитанием суммы примесей в процентах из 100%.

Малые концентрации веществ также выражают в частях на 1 миллион (1 ч. на 1 млн = 1 ppm) или 1 миллиард (1 ч. на 1 млрд = 1 ppb) частей основного вещества; 1 ppm соответствует $10^{-4}\%$, 1 ppb = $10^{-7}\%$.

При выборе метода обнаружения и количественного определения малых количеств примесей желательно знать чувствительность, которая показывает минимальные пределы содержания элемента на единицу массы анализируемого материала или на единицу объема раствора.

Чувствительность аналитического метода нередко лимитирует величина поправки в *контрольном (холостом) опыте*, которая зависит от содержания примесей в применяемых реагентах, от примесей, попадающих в контрольное вещество из окружающей среды, а также от потерь в ходе анализа (рис. 1).

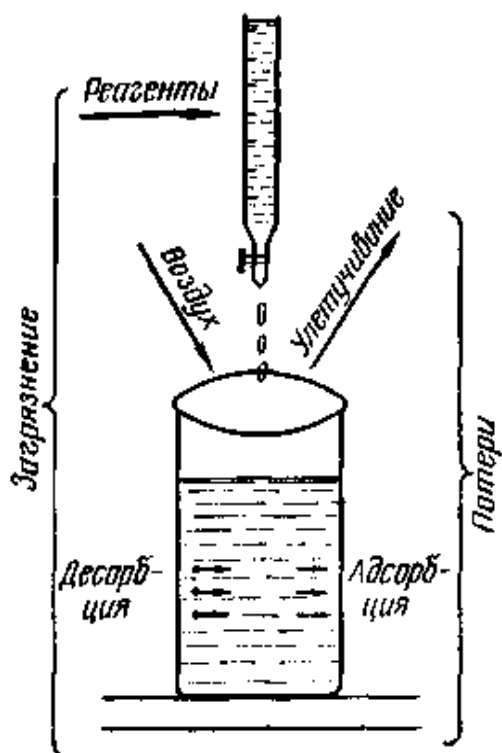


Рис. 1. Возможные источники загрязнения и потери при анализе чистых веществ

Наиболее типичные пути загрязнения при анализах: внесение примеси с реагентами, абсорбирующимися из воздуха и десорбирующимися со стенок лабораторной посуды. Таким образом, во время анализа следует учитывать не только чистоту реактивов, но и степень загрязненности воздуха. На чувствительность анализа оказывают влияние также и потери от улетучивания и адсорбции

Реализация любого физико-химического метода анализа включает ряд стадий:

- 1) отбор проб (воды, почвы, растительности и т.д.);
- 2) консервация проб и их транспортировка (в образцы воды добавляют антисептик; образцы почвы и растений высушивают до воздушно-сухого состояния и упаковывают в специальные мешочки);
- 3) измерение контролируемого параметра лучше проводить параллельно с эталонными образцами, чтобы получить калибровочные графики;
- 4) оценка результатов измерений (рассчитываются случайные и систематические ошибки).

Каждая стадия анализа сопровождается потерями и загрязнениями, которые необходимо учитывать, выполняя контрольный опыт. Так, во время анализа определяемый элемент не должен попадать в

контролируемый объект из реагентов, посуды, аппаратуры, воздуха и др. Однако на практике это неосуществимо. Поэтому, очевидно, поправка на контрольный опыт должна быть меньше, чем чувствительность применяемого метода. Кроме того, контрольный опыт, по возможности, должен моделировать весь ход основного анализа.

Для получения надежных результатов анализа большое значение имеют методы отбора пробы и ее измельчения. Сильно загрязняют анализируемые растворы вещества, извлекаемые из стекла, фторопласта и полиэтилена. Форма посуды, материал, из которого она изготовлена, должны отвечать требованию минимума потерь на улетучивание и десорбцию исследуемого компонента. Поэтому посуда, реагенты и материалы, применяемые в анализе микропримесей, требуют трудоемких методов очистки.

Чтобы устранить возможность попадания загрязнения извне, анализ выполняют в специальных боксах в атмосфере инертного газа под избыточным давлением. Целесообразно также осуществлять его в специальной лаборатории, полностью герметизированной. Чтобы не заносить в нее пыль, применяют специальные фильтры и спецодежду, полиэтиленовую обувь и др. Достижимая чувствительность зависит также от квалификации аналитика и качества измерительной аппаратуры. Каждый прибор имеет свой собственный фон.

При работе вблизи границы чувствительности метода возникают большие погрешности и результаты плохо воспроизводятся.

В аналитической практике чувствительность характеризуют поразному. При определении малых концентраций наиболее часто приходится переводить исследуемое вещество в раствор и возможности каждой реакции характеризуются предельной концентрацией, ниже которой метод уже не дает положительного результата. Чувствительность можно характеризовать также обнаруживаемым минимумом, величина которого зависит от предельной концентрации, объема раствора и связанной с этим величиной предельного разбавления. Обнаруживаемый минимум обычно выражают в единицах массы (например, в микрограммах).

Предельное разбавление показывает, при каком разбавлении данный элемент еще может быть обнаружен, и выражается отношением массы обнаруживаемого элемента к общей массе растворителя. Например, предельное разбавление 1 : 40 000 означает, что метод позволяет обнаруживать одну часть элемента в 40000 частях раствора.

Чувствительность также характеризуют *минимально обнаруживаемой концентрацией*, т.е. наименьшей концентрацией данного вещества, обнаруживаемого в данных условиях данным методом в единицах массы на единицу объема (моль/л или мг/мл). В ряде случаев чувствительность выражают в процентах. Предел чувствительности зависит от способа выполнения реакции и других факторов.

При инструментальных методах анализа показания любого прибора служат мерой количества определяемого элемента; для оценки предела чувствительности, т.е. величины разности полезного сигнала и сигнала контрольного опыта или фона прибора, применяют статистические методы. Минимально определяемое содержание элемента с допустимым уровнем надежности, выражаемое в массовых единицах, – *это абсолютный предел чувствительности*. Минимально определяемое количество элемента, выражаемое в процентах или частях на миллион, – *это относительный предел чувствительности*. Для увеличения чувствительности метода необходимо увеличить отношение полезного сигнала к фону. Для сравнения возможностей различных методов иногда чувствительность выражают в граммах в пробе или просто граммах.

В таком случае количество определяемого элемента или соединения относят к минимальной пробе, необходимой для анализа этим методом. *Сравнительную чувствительность* в этом случае можно представить как отрицательный логарифм величины чувствительности в граммах. Например, если чувствительность составляет 10^{-10} г, то $-\lg 10^{-10} = 10$. Для того чтобы как-то сопоставить количество примеси в единицах массы с молекулярной шкалой концентрации, обычно берут среднюю молекулярную массу условного вещества, равную 100, учитывая, что атомная и молекулярная массы большинства простых веществ находятся в пределах от 10 до 250.

Поскольку обычно анализируют большое количество проб, несколько различающихся по составу, значительную роль играет, с одной стороны, *воспроизводимость*, т.е. близость полученных результатов к какой-то средней величине, а с другой – *избирательность* (селективность), т.е. возможность определения какого-то элемента в присутствии других.

В зависимости от чувствительности и количества материала, которое с их помощью можно установить, методы физико-химических анализов малых концентраций можно квалифицировать как *макро-* (более

10^{-1} г), *полумикро-* ($10^{-2} \dots 10^{-1}$ г), *микро-* ($10^{-3} \dots 10^{-2}$ г), *ультрамикро-* ($10^{-7} \dots 10^{-4}$ г) и *субмикрометоды* ($10^{-9} \dots 10^{-7}$).

2.2. Основные приемы физико-химических методов анализа.

Почти во всех ФХМА применяются два основных методических приема: метод прямых измерений и метод титрования.

В прямых методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации.

В аналитической практике наибольшее распространение получили следующие методы прямого определения:

а) *метод градуировочного графика*. В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала I у нескольких стандартных образцов или растворов и строится график в координатах $I=f(c)$, где c – концентрация определяемого компонента в образцах или растворах. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у исследуемой пробы и по графику находят концентрацию вещества;

б) *метод молярного свойства*. Здесь также измеряется интенсивность аналитического сигнала I у нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывают молярное свойство A , т.е. интенсивность сигнала, пропорциональная 1 моль вещества $A=I/c$. Затем измеряют интенсивность сигнала у пробы и по соотношению $c=I/A$ рассчитывают концентрацию анализируемого компонента;

в) *метод добавок*. В этом методе сначала измеряется интенсивность сигнала пробы (I_x), затем в пробу вводится известный объем стандартного раствора до концентрации $c_{ст}$ и снова измеряется интенсивность сигнала ($I_{x+ст}$). Концентрацию пробы высчитывают по формуле

$$c_x = c_{ст} (I_x / I_{x+ст} - I_x).$$

В методах титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала и строится кривая титрования в координатах $I-V$, где V – объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится по кривой титрования.

Контрольные вопросы

1. Что лимитирует чувствительность анализов?
2. Какие приемы используются в ФХМА?
3. Как классифицируют вещества по чистоте?
4. Какие стадии включает реализация ФХМА.

Лекция №3

КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

План

- 3.1. I группа.
- 3.2. II группа.
- 3.3. III группа.

Общее число ФХМА довольно велико – оно составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение среди них имеют следующие группы: спектральные и другие оптические методы, электрохимические, хроматографические и методы разделения и концентрирования.

Первая группа – это методы, основанные на измерении оптических свойств анализируемых систем: спектральный, фотометрический, люминесцентный, рефрактометрический и поляриметрический.

Вторая группа методов основана на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включает в себя электролитический, кондуктометрический, потенциометрический и полярографический.

Третья группа включает экстракцию, хроматографию.

3.1. I группа. Спектральные методы анализа основаны на измерении оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеивание, отражение, преломление, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Оптические методы анализа классифицируют различным образом, а именно:

- *По изучаемым объектам:* атомный и молекулярный спектральный анализ.
- *По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом:*
 1. Атомно-абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.
 2. Эмиссионный спектральный анализ. В основе метода лежит измерение интенсивности света, излучаемого ве-

- ществом при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.
3. Пламенная фотометрия. Основана на использовании газового пламени в качестве источника энергетического возбуждения излучения.
 4. Молекулярный абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества.
 5. Люминесцентный анализ. В основе метода лежит измерение интенсивности излучения люминесценции, т.е. испускания излучения веществом под воздействием различных видов возбуждения.
 6. Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света (раман-эффекта). Основан на измерении интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.
 7. Нефелометрический анализ. Основан на измерении рассеивания света частицами света дисперсной системы (среды).
 8. Турбидиметрический анализ. Основан на измерении ослабления интенсивности излучения при его прохождении через дисперсную среду.
 9. Рефрактометрический анализ. Основан на измерении показателей светопреломления веществ.
 10. Поляриметрический анализ. Основан на измерении величины оптического вращения – угла вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами.

В исследованиях также используются и некоторые другие оптические методы анализа: спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и многократно нарушенного внутреннего отражения (МНПВО); фотоэлектронная спектроскопия; рентгеноэлектронная спектроскопия; гамма-резонансная спектроскопия (эффект Мессбауэра); электронный парамагнитный резонанс; ядерный магнитный резонанс и др.

➤ ***По области используемого электромагнитного спектра:***

1. Спектроскопия (спектрофотометрия) в УВИ области спектра, т.е. в ближней ультрафиолетовой (УФ) области

– в интервале длин волн 200 ... 400 нм и видимой области – в интервале длин волн 400 ... 760 нм.

2. Инфракрасная спектроскопия, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76 ... 1000 мкм ($1\text{ мкм} = 10^{-6}\text{ м}$).

Реже используются: рентгеновская спектроскопия (изучает рентгеновские спектры); микроволновая спектроскопия, изучающая электромагнитное излучение с длинами волн от 10^{-1} до 10 см.

➤ ***По природе энергетических переходов:***

1. Электронные спектры (в основном в УВИ области) возникают при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, кристаллов).
2. Колебательные спектры. Охватывают ИК-область и спектры комбинационного рассеяния света. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул, а также жидких и твердых фаз).
3. Вращательные спектры. Охватывают дальнюю ИК и микроволновую область электромагнитного излучения. Возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул, двух- и многоатомных ионов, радикалов.

3.2. II группа. Электрохимические методы анализа, основаны на электродных реакциях и на переносе электричества через растворы.

Электрохимические процессы – это такие процессы, которые сопровождаются одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы, которую в подобных случаях можно назвать электрохимической системой.

Электрохимические методы анализа классифицируют различным образом, а именно:

➤ ***По учету природы источника электрической энергии в системе:***

1. Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала. Источником электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент (гальваническую цепь). К таким методам относятся *потенциометрические методы*. Электродвижущая сила – ЭДС – и электродные потен-

циалы в такой системе зависят от содержания определяемого вещества в растворе.

2. Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала. К таким методам относятся:

а) *кондуктометрический анализ*, основанный на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации;

б) *вольтамперометрический анализ (полярография)*, основанный на измерении тока как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора;

в) *кулонометрический анализ*, основанный на измерении количества электричества, которое расходуется в ходе электрохимической реакции;

г) *электрогравиметрический анализ*, основанный на измерении массы продукта электрохимической реакции;

д) *электролиз* – химическое разложение вещества под действием электрического тока.

➤ **По способу применения электрохимических методов:**

1. *Прямые методы*. Измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и по показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

2. *Косвенные методы*. Это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы.

В соответствии с данной классификацией различают, например, прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование, прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование и т.д.

3.3. III группа. Значение методов разделения и концентрирования в физико-химических методах анализа трудно переоценить. Эти методы основаны на выделении или сорбции (десорбции) некоторых или всех компонентов исследуемого образца.

Методы разделения и концентрирования делят:

➤ **Экстракция.** Основана на разделении смеси жидких или твердых веществ с помощью избирательных растворителей.

➤ **Хроматография.** Основана на сорбционных процессах. Хроматографический процесс заключается в перемещении

подвижной фазы, содержащей компоненты разделяемой смеси, относительно неподвижной. Методы классифицируют по следующим признакам:

1. По агрегатному состоянию:
 - а) *газовая хроматография* – подвижной фазой здесь являются инертный газ или пар;
 - б) *жидкостная хроматография* – подвижной фазой служит жидкость;
 - в) *газо-жидкостная хроматография* – неподвижной фазой является пленка жидкости на поверхности частиц твердого сорбента.
2. По механизму разделения:
 - а) *адсорбционная хроматография*, основанная на различной способности компонентов к адсорбции на том или ином сорбенте;
 - б) *ионообменная хроматография*, основанная на обменной адсорбции, т.е. ионы, содержащиеся в хроматографируемом растворе, обмениваются на эквивалентное количество подвижных ионов, входящих в состав ионообменника;
 - в) *распределительная хроматография*, основанная на распределении растворенных веществ между двумя несмешивающимися растворителями;
 - г) *осадочная хроматография*, основанная на принципе последовательного осаждения малорастворимых соединений.
3. По способу ведения процесса: а) *колоночная*, б) *капиллярная*, в) *плоскостная*.

Перечень групп является далеко неполным, так как сюда не вошли многие методы (радиометрические, масс-спектрометрические, кинетические и др.). Эти методы будут рассмотрены отдельно, что, конечно, ни в коей мере нельзя считать признаком их второстепенности.

Контрольные вопросы

1. Какие методы включает в себя I группа?
2. Как классифицируют электрохимические методы анализа?
3. На какие методы подразделяется хроматография по механизму разделения?

Практическое задание: составьте схему ФХМА.

Лекция №4

ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

План

- 4.1. Обработка полученных результатов.
- 4.2. Статистическая обработка результатов наблюдений.
- 4.3. Графическая обработка результатов анализа.
- 4.4. Правила обработки и выражения численных результатов анализа.

4.1. Обработка полученных результатов. Оценка воспроизводимости и правильности анализа – необходимый этап при решении задач физико-химическими методами. Эти показатели существенно зависят от различных видов погрешностей при анализах.

Вне зависимости от источника по своей природе *погрешности (ошибки)* могут быть *грубыми (промахи), систематическими и случайными*. Грубые ошибки возникают, как правило, из-за невнимания и усталости исследователя, временного выхода из строя измерительного прибора. Обычно такие ошибки проявляются при записи измеренной величины на фоне результатов анализов других проб, например, ошибка в порядке числа: 12,2 вместо 122 и пр. Для устранения грубых погрешностей требуются повторные измерения.

Тщательная и аккуратная работа и контроль помогают избежать грубых погрешностей. Наиболее часто встречаются промахи – явные огрехи анализа, допущенные из-за некомпетентности аналитика. Типичный пример промаха – ошибочный отбор аликвотной пробы в объемном анализе, когда пипетка, градуированная в двух сечениях, используется как пипетка, градуированная на полное вытекание жидкости.

Систематические погрешности – это односторонние (по знаку) погрешности, вызванные неисправностью измерительного прибора, недостатком метода. Если величина систематической погрешности известна, то учет ее (исключение) не представляет трудности. Причины систематической погрешности можно установить при детальном рассмотрении процедуры анализа.

Случайные погрешности в отличие от систематических не имеют видимой причины. Точнее говоря, причины их столь многочисленны и каждая из них столь незначительно влияет на общий результат анализа, что рассматривать их индивидуально не имеет смысла.

Общая случайная погрешность непостоянна ни по абсолютному значению, ни по знаку, но появление существенной случайной погрешности тем менее вероятно для каждого анализа, чем больше ее абсолютное значение. Оценка случайных погрешностей проводится на основе теории математической статистики. К. Гаусс в начале прошлого века показал, что случайные ошибки подчиняются так называемому нормальному закону распределения, из которого следует: чем больше ошибка, тем реже она встречается, а положительные ошибки так же вероятны, как и отрицательные.

Для характеристики качества анализа рекомендуется использовать количественно определяемые понятия *правильность* и *воспроизводимость*, а термин *точность* оставлен как качественное понятие, характеризующее и правильность, и воспроизводимость метода одновременно. Чувствительность анализа выражают как тангенс угла наклона калибровочного (градуировочного) графика. В аналитической химии это означает, что систематические погрешности нельзя устранить многократным повторением анализа, поэтому нужно выявить причины и учесть их при подведении анализа.

Случайные погрешности нельзя устранить. Их только можно и нужно свести к минимуму. Чем больше случайный разброс данных при анализе, тем больше должно быть определений. Усреднение последних даст результат измерений, наиболее близкий к истинному, и соответственно меньше будет вероятность близости единичного результата измерений к истинному значению.

Погрешности могут возникнуть на всех этапах выполнения анализа. При отборе пробы, например, появляются случайные погрешности, связанные с неомогенностью вещества (гетерогенные фазы) или градиентом концентраций (гомогенные фазы). Перечисленных погрешностей нельзя полностью избежать даже при правильном отборе пробы.

Неверный отбор пробы приводит к неизбежному преобладанию отдельных компонентов в пробе и возникновению систематической погрешности. Поэтому в процессе подготовки пробы к анализу ее обычно растворяют. При этом случайными погрешностями можно пренебречь, а возможность появления систематических (загрязнения от реактивов и материала сосудов) – мала. Методы разделения, применяемые при подготовке пробы к анализу, могут служить источником больших систематических и случайных погрешностей, связанных с неполным разделением из-за осаждения, частичного растворения,

соосаждения, а также влияния на эти процессы изменения температурных условий.

Непосредственный процесс измерения неизбежно связан с возникновением случайных погрешностей при получении сигнала, например, в результате температурных колебаний во время работы с пламенным фотометром, а также при трансформировании полученного сигнала в электрический, его усилении и преобразовании (шумы). Описанные случайные погрешности неизбежно сказываются на результатах, как правило, занижая их. Систематические погрешности измерений и оценки результатов можно устранить точным соблюдением условий работы и правильной градуировкой.

Погрешности измерений и оценки результатов измерений должны быть меньше, чем погрешности самого аналитического метода. При работе с растворами несложно установить, дает ли данный метод анализа систематические ошибки: значение, полученное в результате анализа, сравнивают с теоретическим, поскольку известно соотношение компонентов в приготовленном стандартном растворе. По-другому обстоит дело при работе с твердыми веществами, когда сложно приготовить стандарт с гомогенным составом. В таком случае правильность метода анализа для часто встречающихся на практике гетерогенных объектов считают доказанной, если найденное значение совпадает с результатом, полученным другим методом, по возможности совсем отличным от первого. При расхождении результатов решить вопрос о том, какой из методов дает систематическую погрешность, можно только с привлечением нескольких (возможно большего числа) методов анализа.

Различают три вида систематических погрешностей. *Аддитивные погрешности* возникают, если, например, не учитывают расход реагентов на холостую пробу и др. Причиной появления погрешностей другого вида – *мультипликативных* – служит, например, неверный титр, неправильно проведенная градуировка. К третьему виду относятся погрешности, *нелинейно связанные с изменяемой величиной*. Причины их появления многообразны и должны быть определены в каждом конкретном случае.

Метод анализа, полностью свободный от систематических погрешностей, никогда не бывает свободен от случайных. Выявление случайных погрешностей можно осуществить при статистическом описании вероятности их появления в процессе анализа определенного числа проб.

Погрешности можно выразить в абсолютных единицах с размерностью определяемых величин (мг, моль, моль/л, и т.д.) и относительных (обычно %).

Точность метода анализа – довольно сложная его характеристика, в которой необходимо различать две стороны: *воспроизводимость* и *правильность*. Воспроизводимость измеряют отклонением отдельных результатов от среднего значения, правильность – отклонением среднего значения содержания от истинного.

Воспроизводимость представляет собой необходимый, но недостаточный признак правильности результатов. Без удовлетворительной воспроизводимости нельзя ожидать и точности. Однако даже хорошая воспроизводимость вовсе не доказывает точность метода.

Воспроизводимость устанавливается по обычным правилам статистической обработки результатов, и ее расчет не вызывает затруднений. Так, в агрохимических лабораториях проводят параллельные (контрольные) определения 5% образцов. Для этого берут каждый двадцатый анализируемый образец. Например, при определении фосфора на фотоэлектронном колориметре (ФЭК) допустимы расхождения результатов между повторностями анализа до 10% (0,01 мг/100 г почвы). Если расхождения между результатами анализа пробы превышают допустимые, анализ повторяют.

Однако никакая математическая обработка результатов не может решить вопрос об их правильности или неправильности. Этот вопрос может быть решен только экспериментально, при помощи следующих приемов:

- выполнение анализа другим методом;
- способ добавок, т.е. перед началом анализа вводят в образец точно измеренное количество вещества, подлежащего определению;
- полный анализ и учет возможного влияния других элементов;
- параллельный анализ стандартного образца близкого по составу анализируемому.

4.2. Статистическая обработка результатов наблюдений

Осуществление любых опытов, в том числе и определений физико-химическими методами, почти всегда предполагает не одно, а ряд повторных исследований, результаты которых будут пригодны для дальнейшей статистической обработки. Отдельные измерения всегда отличаются друг от друга, и разброс их определяет точность

анализа и характеризуется случайной погрешностью наблюдения. Эти погрешности связаны и с несовершенством наших органов чувств, изменением внешних условий (температуры, влажности, давления), случайными причинами, например, грязными стенками бюретки, заеданием стрелки прибора и др.

Среднее значение полученного результата по разным причинам может отличаться от истинного. Разница между ними определяет правильность определения и представляет собой систематическую погрешность, которая повторяется от опыта к опыту. Причиной случайной погрешности могут быть несовершенство приборов, влияние посторонних компонентов, загрязнение реактивов и др.

Полученные расхождения можно объяснить неточностью отсчета, различной обработкой проб, неодинаковым созреванием и выцветанием окрасок и другими случайными обстоятельствами; все это – источники случайных погрешностей. Однако если в результате неправильно нанесенной шкалы фотоколориметра постоянно получают завышенные показатели оптической плотности, это будет причиной систематической ошибки, повторяющейся от опыта к опыту.

Если наблюдения сделаны неточно, то полученные значения измеряемых величин резко различаются, а квадратичная погрешность слишком велика. Если же наблюдатель внимателен и строго следит за тем, чтобы условия работы были одинаковыми, то результаты наблюдения близки и квадратичная погрешность невелика.

Для оценки точности наблюдений сравнивают значение стандартного отклонения с точностью отсчетов на применяемых приборах. Если оно лежит в пределах точности отсчетов, то измерения проведены удовлетворительно.

Для уменьшения стандартного отклонения иногда повторяют наблюдения, иногда увеличивают их число и при этом всегда обращают особое внимание на точность отсчетов.

В результате можно составить поэтапную схему обработки результатов наблюдений: определение среднего значения ряда вариантов; установление отклонения полученного значения от среднего для каждого варианта; определение стандартного отклонения; нахождение по таблицам коэффициента нормированных отклонений при заданной надежности и числе вариантов; определение точности прямого измерения; установление грубых просчетов по какому-либо критерию; повторная обработка данных по этой же схеме после исключения грубых просчетов (если снова обнаруживается необходимость

исключения вариантов, это указывает на некачественный эксперимент); если грубый просчет прерывает ряд вариантов, следовательно, в эксперимент вкралась ошибка и он должен быть повторен заново.

При выполнении анализов физико-химическими методами погрешности могут возникать на разных этапах, наиболее важные среди них следующие:

- 1) отбор средней пробы и взятие навески (S_1);
- 2) подготовка навески к анализу – растворение, выделение анализируемого вещества, осуществление аналитической реакции и т. д. (S_2);
- 3) выполнение физико-химического измерения (S_3).

На каждом из перечисленных этапов возникающие стандартные отклонения различны по величине, и общее стандартное отклонение может быть определено по формуле:

$$S_x = \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}.$$

В некоторых случаях необходимо определить стандартные отклонения на каждом из указанных этапов.

Систематические погрешности можно обнаружить и устранить при помощи калибровки приборов по эталонам, стандартным веществам или при осуществлении контрольных опытов.

Эталонными называют специально поверенные приборы, показаниям которых можно вполне доверять. Их изготавливают с особой тщательностью, проверяют в специальных лабораториях и снабжают паспортом, в котором указаны присущие прибору погрешности. Эталонные приборы служат исключительно для поверки приборов, применяемых в повседневной работе. При поверке опыт ставят так, чтобы можно было сделать одновременно отсчеты и по эталонному, и по калибруемому приборам. В некоторых случаях, когда изменение показаний идет быстро и непрерывно, применяют метод чередующихся отсчетов.

Например, для поверки амперметра составляют схему из аккумулятора, реостата, проверяемого и эталонного амперметров. Все приборы включают последовательно. Изменяя реостатом сопротивление цепи, а следовательно, и силу тока, отсчитывают показания сразу по обоим амперметрам и находят отклонение показаний калибруемого амперметра от эталонного.

Другим методом калибровки служит калибровка по стандартным веществам. Для этого, например, измеряют калибруемым термометром температуру плавления, кипения, превращения стандартных

веществ и сравнивают полученные данные с абсолютными – приведенными в справочной литературе.

На основании полученных данных строят графики поправок для любых температур в заданном интервале. При калибровке по стандартным веществам следует особое внимание обратить на чистоту применяемых реактивов, так как ничтожные примеси могут значительно изменить результаты калибровки.

В некоторых случаях систематическая погрешность может быть внесена не прибором, а самим методом анализа. Например, погрешность вследствие электропроводности или окраски фона при кондуктометрическом или колориметрическом определениях. Такую погрешность наблюдения находят, осуществляя анализ со всеми необходимыми для него реагентами, но без определяемого вещества – так называемый контрольный опыт. Соответствующие показания прибора характеризуют погрешности – отклонения, вносимые в показания приборов фоном.

До сих пор речь шла только об абсолютных значениях погрешностей, но эти значения не всегда достаточны для характеристики точности измерений, так как не связаны с абсолютным значением определяемой величины. В связи с этим прибегают к определению относительных погрешностей.

Относительным стандартным отклонением (V) называют выраженное в относительных единицах или процентах отношение стандартного отклонения (S) к среднему значению измеряемой величины (\bar{x}):

$$V = S/\bar{x}, \text{ или } V = S/\bar{x} \cdot 100\% .$$

В некоторых случаях относительное стандартное отклонение называют коэффициентом вариации.

При расчетах всегда необходимо учитывать точность, с которой выполняют измерения физико-химических величин. Одной из грубейших и часто встречающихся погрешностей при вычислениях может быть излишняя, неоправданная точность вычислений.

4.3. Графическая обработка результатов анализа. При обработке результатов физико-химических измерений широко применяют методы графического изображения и анализа.

Графический метод дает наглядное представление о взаимной связи между изучаемыми величинами и позволяет непосредственно осуществлять измерительные и вычислительные операции (интерполяция, экстраполяция, дифференцирование, интегрирование), причем сделать это (зачастую с достаточно высокой точностью), не прибе-

гая к расчетам, которые могут оказаться сложными и трудоемкими, а подчас и невозможными из-за того, что некоторые зависимости не всегда можно выразить в математической форме. Чертежи облегчают сравнение величин, помогают непосредственно обнаружить точки перегиба (например, при титровании), максимумы и минимумы, условия наибольших и наименьших скоростей изменения величин, периодичность и другие особенности, которые ускользают при записи результатов в уравнениях и недостаточно отчетливо проявляются в таблицах. Известно, например, что исторически метод физико-химического анализа основан именно на построении диаграмм, которые позволяют, в частности, установить степень устойчивости химического соединения, величину и характер отклонения свойств раствора от идеального и т.д. Кроме того, при помощи графика часто можно определить, существует ли какая-либо зависимость между измеренными величинами, а при ее наличии иногда найти и математическое выражение такой зависимости.

При графической обработке экспериментальных данных обычно применяют прямоугольную систему координат. На график наносят совокупность значений x и y (x_1 и y_1 , x_2 и y_2 , x_3 и y_3 и т. д.), причем по оси абсцисс – значения независимой переменной x , а по оси ординат – значение функции y . Через полученные таким образом точки проводят плавную кривую, для чего обычно используют лекало. Если на один график наносят несколько кривых, то точки на каждой из них (особенно, если эти кривые накладываются друг на друга) целесообразно пометить различными значками.

Так как результаты опыта в той или иной степени неточны, всегда будет наблюдаться разброс точек. В связи с этим кривую следует проводить так, чтобы она проходила возможно ближе ко всем нанесенным точкам. Цели координаты точек на концах кривой выходят за пределы надежности измерений или примененного метода, их отклонение от кривой может оказаться значительным; в подобных случаях конечные точки учитывают меньше остальных. При обнаружении точек, значительно удаленных от кривой, эксперимент в этой области x и y необходимо повторить. Если повторение дает результаты, соответствующие точкам, лежащим вблизи кривой, то первоначально полученные данные считают ошибочными. Если найденные данные подтвердятся, это будет свидетельствовать об изменении характера зависимости в повторно исследованной области.

Иногда приходится строить график функции, заданной уравнением. Тогда можно ограничиться нанесением 10... 15 точек с равномерным шагом x . Если же на кривой обнаружены экстремальные участки (например, максимумы), то на них наносят большее число точек. Нельзя делать вывод относительно максимума функции на основании только одной точки. Устойчивое положение точки максимума необходимо подтвердить, по крайней мере, двумя дополнительными точками справа и слева от максимума

Для удобства работы и получения наиболее надежных результатов график строят на миллиметровой бумаге, в отдельных случаях на специальной – логарифмической и полулогарифмической, предварительно проверив точность сетки.

Кривая должна занимать почти все поле чертежа. Для этого шкалы для x и y начинают с ближайшего к наименьшему округленному значению и заканчивают ближайшим к наибольшему округленному значению данной величины. Так, если x меняется в пределах от 0,53 до 0,97, то ось абсцисс целесообразно ограничить слева значением 0,5, а справа 1,0.

Если необходимо осуществить различные построения, например, при графической экстраполяции на некоторые значения x или y (в частности, для нахождения y при $x = 0$), оси координат соответствующим образом наращивают.

В качестве опорных точек при разметке осей выбирают не опытные, а округленные и равноотстоящие значения x и y в интервале, охваченном экспериментом. После этого наносят результаты наблюдений, что позволяет в дальнейшем быстро и легко определять координаты любой точки на графике. Цену деления выбирают в зависимости от крайних значений x и y , однако целесообразно отдать предпочтение такому масштабу, в котором 1 см принят за 1, 2 или 5 единиц или же за эти значения, умноженные на $10^{\pm m}$, где m – целое число. Если на графике нанесены равноотстоящие, но не целочисленные значения, пользоваться ими затруднительно

При нанесении координатных линий следует помнить, что излишняя густота их может привести к путанице, а недостаток – к необходимости слишком частой интерполяции. Целесообразно наносить числа не у всех линий координатной сетки, а, например, через одну или две, но единообразно на всем протяжении как оси x , так и оси y . Около осей приводят обозначения рассматриваемых величин (а

при отсутствии подрисуночной подписи – и их название), а также указывают единицы их измерения.

Соотношение в масштабах по координатным осям выбирают так, чтобы кривая не была очень крутой или же очень полой, т.е. слишком сжатой по одной оси и излишне растянутой по другой. При несоблюдении этого условия изображенные на графике зависимости окажутся менее наглядными (в частности, менее отчетливыми будут экстремальные участки кривых), уменьшится точность отсчета по чертежу (в частности, небольшая ошибка в значении одной из величин может привести к большей погрешности в другой), уменьшится также надежность различных вычислительных операций.

Во всех случаях, кроме тех, когда точность, определяемая масштабами на осях координат, резко различается, желательно, чтобы линия графика была наклонена к оси абсцисс под углом, близким к 45° . В таком случае условия отклонения нанесенных точек от линии графика будут наиболее заметны и ее можно будет провести через эти точки наиболее точно. Особенно важно соблюдать это правило при построении калибровочных кривых, так как последними пользуются для вычисления результатов определения.

При использовании для отсчетов шкалы оптической плотности (синонимы: светопоглощение, абсорбция света) калибровочная кривая имеет форму прямой линии, так как изменение оптической плотности раствора происходит прямо пропорционально изменению его концентрации. Если пользуются показаниями шкалы светопропускания, калибровочная кривая будет изогнутой, так как между концентрацией раствора и интенсивностью его окраски или поглощением света имеется логарифмическая зависимость

Для расчета калибровочного графика образцовые растворы готовят таким образом, чтобы все интервалы окрасок анализируемых растворов уложились в шкалу образцовых. Окрашивание образцовых растворов и их просмотр на фотоколориметре осуществляют так же, как и анализируемых.

Стабильность показаний фотоколориметра проверяют несколько раз в день. Контрольные растворы фосфата готовят и окрашивают не менее чем с трехкратной повторностью. Берут два или три таких раствора с содержанием фосфора, охватывающим наиболее работающие интервалы шкалы, по которой отсчитывают показания прибора.

При построении графиков зависимости по экспериментальным точкам учитывают физический смысл изучаемой зависимости, а так-

же цель исследования. Например, плавный перегиб при потенциометрическом титровании

При выборе размера бумаги для чертежа, разметке осей и установлении относительных масштабов руководствуются степенью достоверности экспериментального материала. Желательно, чтобы точность отсчетов по графику была несколько больше точности опытных данных: более мелкий масштаб приведет к утрате точности, более крупный – к непроизводительной трате времени на построение чертежа.

Графически экстраполируют посредством продолжения кривой за пределы опытных данных. Достаточно надежные результаты при этом получают, если можно считать, что изученная зависимость справедлива и вне области произведенных измерений. В том случае, когда оснований к такому заключению нет, экстраполяция дает тем менее точные результаты, чем больше выходит за пределы эксперимента. Сравнительно точная экстраполяция может привести к надежным результатам лишь при плавном ходе кривой и небольшой ее кривизне. Более надежной она становится, если за счет применения функциональных шкал удастся значительно уменьшить кривизну линии вплоть до ее выпрямления. Примером графической экстраполяции служит нахождение точки нейтрализации при кондуктометрическом титровании.

4.4. Правила обработки и выражения численных результатов анализа

1. Число, которым выражают результаты анализа, характеризует как содержание данного компонента, так и воспроизводимость анализа. Поэтому пишут столько значащих цифр, чтобы только последняя была сомнительной, а предпоследняя – достоверной.
2. Конечный результат не может быть более точным, чем наименее точная цифра в цепи вычислений. Это относится не только к измерениям в последней стадии анализа, но и к методу в целом.
3. При вычислениях всегда используют принцип Крылова-Брадиса (если, конечно, исходные данные записаны с соблюдением этого принципа):
 - при сложении и вычитании в окончательном результате и в слагаемых сохраняют не больше знаков после запятой, чем в наименее достоверном;

- при умножении и делении в конечном результате и во всех множителях сохраняют не больше значащих цифр, чем в наименее достоверном числе.

Очевидно, выполнять арифметические действия по указанному выше правилу необходимо только до получения цифры, оставляемой по правилу знаков.

4. При округлении приближенных чисел или результатов действий над ними различают два случая:
 - если отбрасываемая цифра меньше 5, то предшествующая, оставшаяся в результате цифра не изменяется;
 - если отбрасываемая цифра равна или больше 5, оставшуюся цифру увеличивают на единицу.

Контрольные вопросы

1. Перечислите виды погрешностей. Дайте их характеристику.
2. Какая существует взаимосвязь между воспроизводимостью и правильностью метода анализа?
3. Для чего используют статистическую обработку наблюдений?
4. Каковы правила обработки и выражения численных результатов?
5. С какой целью используют калибровочные кривые? Правила их построения.
6. Предел обнаружения обычно характеризуют числом с одной значащей цифрой. Почему?

Лекция № 5

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

План

- 5.1. Теоретические основы.
- 5.2. Основные узлы спектральных приборов.
- 5.3. Фотоэлектрические методы.
- 5.4. Химико-спектральный анализ.
- 5.5. Фотометрия пламени.
- 5.6. Практическое применение.
- 5.7. Общая характеристика метода.

5.1. Теоретические основы. Спектральные и другие оптические методы анализа основаны на использовании различных явлений и эф-

фффектов, возникающих при взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.

Поскольку свет имеет двойственную природу – волновую и корпускулярную, для его описания используют два вида характеристик – волновые и квантовые. К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым – энергия квантов. Частота колебаний показывает число колебаний в 1с, измеряется в герцах (Гц). Высокие частоты измеряются в килогерцах (1 кГц=10³ Гц), мегагерцах (1 мГц=10⁶ Гц) и т.д. Например, красный цвет характеризуется частотой 4·10¹⁴ Гц, зеленый 6·10¹⁴ Гц.

Длина волны показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица, измеряется в СИ в метрах (м) и его долях – сантиметрах, миллиметрах. Например, зеленый свет представляет собой электромагнитные колебания с длиной волны 500... 550 нм, или 5·10⁻⁵... 5,5·10⁻⁵ см. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки:

Интервал длин волн	Участок спектра
10 ⁻⁴ ... 0,1 нм или 10 ⁻¹³ ... 10 ⁻¹⁰ м	γ-излучение
10 ⁻² ... 10 нм, или 10 ⁻¹¹ ... 10 ⁻⁸ м	Рентгеновское излучение
10 ... 400 нм, или 10 ⁻⁸ ... 4·10 ⁻⁷ м	Ультрафиолетовое излучение
400 ... 760 нм, или 4·10 ⁻⁷ ... 7,6·10 ⁻⁷ м	Видимый свет
760 ... 10 ⁶ нм, или 7,6·10 ⁻⁷ ... 10 ⁻³ м	Инфракрасное излучение
10 ⁻³ ... 1 м	Микроволновое излучение
> 1 м	Радиоволны

Методы эмиссионного спектрального анализа основаны на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами и ионами вещества в газообразном состоянии.

5.2. Основные узлы спектральных приборов. Прибор для проведения спектрального анализа имеет следующие основные узлы: источник возбуждения, диспергирующий элемент и приемник света. Кроме этих основных узлов в любом спектральном приборе есть оптическая система, предназначенная для получения параллельного пучка света, его фокусировки, изменения хода лучей.

В источнике возбуждения вещество атомизируется и возбужденные атомы или ионы испускают свет, который диспергирующим элементом разделяется в пространстве на отдельные составляющие, а приемник света их фиксирует.

Источники возбуждения. Источники возбуждения переводят пробу из конденсированной фазы в парообразную и возбуждают вещество в этой фазе. В большинстве источников возбуждения эти функции совмещаются, однако в некоторых случаях применяют два устройства: одно для получения газовой фазы, другое – для возбуждения.

Источник возбуждения должен обеспечивать необходимую яркость спектра по сравнению с фоном и быть достаточно стабильным, т.е. интенсивности спектральных линий должны оставаться постоянными, по крайней мере, за время измерения. Современные успехи количественного спектрального анализа в значительной степени достигнуты в связи с созданием источников возбуждения высокой стабильности. Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили *пламя, дуга и искра*.

Пламя. Это известный источник света в спектральном анализе. Пламя дает достаточно яркий и стабильный спектр. Возбуждение спектров в пламени имеет в основном термический характер. Температура пламени зависит от состава горючей смеси. Пламя обычной газовой горелки имеет температуру примерно 900°C. Смесь водорода с воздухом дает 2100°C, водорода с кислородом – 2800°C, ацетилена с кислородом – около 3000°C.

С помощью пламенных источников определяют свыше 40 элементов (Mg, Cu, Mn, Ti, щелочные элементы, щелочно-земельные и т.д.). В пламени не возбуждаются так называемые трудновозбудимые элементы и общая картина спектра является более простой, чем дугового или искрового. Анализируемое вещество вводится в пламя в виде раствора с помощью специального распылителя, обеспечивающего равномерное поступление вещества.

Дуга. Электрическая дуга – это электрический разряд при сравнительно большой силе тока (5 ... 7 А) и небольшом напряжении (50 ... 80 В). Разряд поддерживается за счет термоэлектронной эмиссии с раскаленной поверхности катода. Разряд пропускают между электродами из анализируемого образца или между образцом и электродом, не содержащим определяемых элементов. Температура дуги достигает 5000 ... 6000°C. Введение в электроды примесей, обладающих более низким, чем основной элемент пробы, потенциалом возбуждения понижает температуру дуги. Так, в присутствии солей калия температура дуги между угольными электродами падает с 7000 до 4000°C. Это открывает возможность регулировать температуру дуги и поддерживать ее постоянной путем введения в зону разряда элемента с

низким потенциалом возбуждения, так называемого спектроскопического буфера.

При анализе тугоплавких металлов и сплавов электроды дуги делают из анализируемого образца. Для анализа легкоплавких металлов и сплавов, а также руд, минералов, стекол, шлаков и других непроводящих материалов электродами служат обычно графитовые или угольные стержни, так называемые спектральные угли. Анализируемая проба помещается в канал одного из электродов и испаряется в плазму при работе дуги.

В дуге удается получить спектр почти всех элементов. Используется дуга постоянного и переменного тока. Для обеспечения непрерывности горения и стабилизации процесса разряда применяют специальные дуговые генераторы. Яркость дугового спектра достаточно велика, а иногда чрезмерна, что может явиться недостатком, так как значительно увеличивает фон. Не всегда достаточная воспроизводимость условий возбуждения в дуге ограничивает применение дуговых спектров в основном качественным и полуколичественным анализом. Существенным недостатком дуги является также значительное разрушение анализируемого образца. Повышение напряжения обычно улучшает стабильность дуги, что приводит к повышению точности анализа. Высоковольтная дуга питается напряжением в несколько тысяч вольт.

Искра. Для получения искры используют специальные искровые генераторы. При горении искры развивается температура 7000 ... 10000°C и происходит возбуждение всех элементов. При необходимости температура может быть повышена до 12000°C и выше. Для проведения локального микроспектрального анализа применяют микроискровой метод, в котором используют игольчатые электроды (например, медные) и устанавливают малое межэлектродное расстояние. Микроискровой метод дает возможность выявить локальное распределение элементов по поверхности в сталях, железе и других образцах с локальностью 0,3 ... 0,5 мм².

Основное достоинство искры составляют большая стабильность условий разряда и, следовательно, необходимая в количественном анализе стабильность условий возбуждения. Работа с искрой практически не вызывает разрушения образца, что выгодно отличает искру от дуги.

Диспергирующий элемент. Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр. Это наиболее важная часть спектрального

прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности и основные характеристики: линейную дисперсию и разрешающую способность. Диспергирующий элемент характеризуется угловой дисперсией, которую определяют как угловое расстояние $\Delta\varphi$ между двумя лучами с близкими длинами λ_1 и λ_2 , отнесенное к интервалу $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$, т.е. $D_\varphi = \frac{\Delta\varphi}{\Delta\lambda} = \frac{d\varphi}{d\lambda}$.

Разрешающей способностью спектрального прибора называют его способность давать раздельное изображение двух спектральных линий с близкими длинами волн.

В качестве диспергирующего элемента используют призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства. Большое распространение в аналитической практике получили призмные спектральные приборы и приборы с дифракционной решеткой.

Призмы для спектральных аппаратов изготавливают из стекла или кварца, так как эти материалы достаточно прозрачны в широкой области длин волн. Стекланные призмы имеют более высокую угловую дисперсию и более доступны по сравнению с кварцевыми, поэтому для работы в видимом и ближнем инфракрасном участках спектра обычно используют стекланные призмы. Для исследования ультрафиолетовой области спектра применяют призмы из кварца.

Дифракционные решетки в качестве диспергирующего элемента имеют существенные достоинства. Дисперсия света в дифракционной решетке не зависит от длины волны, и разрешающая способность решетки значительно выше, чем призм. Спектральный интервал, доступный для исследования, достаточно широк (от 200 до 1000 нм).

Приемники света. Приемники света характеризуются спектральной чувствительностью: способностью воспринимать излучение различной длины волны и интегральной чувствительностью, которая измеряется действием неразложенного в спектр излучения.

Фотопластинка. Светочувствительный слой фотопластинки – это мелкие кристаллы галогенидов серебра, равномерно распределенные в тонком желатиновом слое. При освещении фотопластинки в светочувствительном слое образуется скрытое изображение как результат фотолиза галогенида серебра под действием кванта света: $\text{AgBr}_2 + h\nu = \text{Ag} + \text{Br}$. На освещенных местах фотопластинки появляются кристаллы металлического серебра. Скрытое изображение проявляют путем обработки фотопластинки специальным проявителем,

который завершает процесс восстановления серебра на освещенных участках и позволяет получить видимое изображение. Полученное изображение закрепляют (фиксируют) с помощью раствора тиосульфата натрия (закрепителя или фиксажа), который растворяют кристаллы галогенида серебра, не подвергшиеся действию света: $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$. После такой обработки на фотопластинке остается изображение спектра в виде спектральных линий.

Другим важным свойством фотопластинки является ее чувствительность. По ГОСТу чувствительность определяют как величину, обратную количеству освещения (экспозиции), необходимого для получения почернения, на 0,2 превышающего почернение вуали при освещении белым светом.

Обычные фотопластинки имеют чувствительность в спектральном диапазоне от 230 до 500 нм. Эти пределы чувствительности могут быть значительно расширены сенсibilизацией пластинок.

К основным достоинствам фотопластинок как приемников излучения в спектральном анализе относят их способность интегрировать интенсивность света, высокую чувствительность, достаточно широкий спектральный интервал, документальность анализа, а также возможность длительное время сохранять информацию, заложенную в спектре. По сфотографированным спектрам, даже спустя длительное время после их получения, можно, в частности, проверить содержание различных элементов в пробе, включая и те, которые ранее не определялись.

Одним из основных недостатков фотопластинок являются неравномерность их эмульсии, представляющая дополнительный источник погрешности анализа, а также длительность и трудоемкость операций по химической обработке фотоматериалов.

Фотоэлементы. Фотоэлементами называют устройства, преобразующие световую энергию в электрическую. Действие фотоэлементов основано на использовании фотоэффекта. Различают внешний и внутренний фотоэффекты. При внешнем фотоэффекте поглощение света приводит к отрыву электрона с облучаемой поверхности. Внутренний фотоэффект характеризуется увеличением электрической проводимости вещества под действием света. Если внутренний фотоэффект проявляется вблизи граничного слоя между двумя полупроводниками или полупроводником и металлом, то возникает фото ЭДС. Это явление иногда выделяют в особый вид фотоэффекта и называют фотогальваническим эффектом или эффектом запирающего слоя.

Значительно более чувствительными приемниками света являются фотоумножители, действие которых основано на внешнем фотоэффекте и вторичной электронной эмиссии. Расположение электродов и фокусирующее поле выбирают так, чтобы первичный электронный поток, попадая на первый эмиттер, вызывал вторичную электронную эмиссию, электроны вторичной эмиссии направлялись на следующий эмиттер и т.д.

Фотоумножители дают усиление в $10^5 \dots 10^6$ раз. Они нашли широкое применение в измерительной технике, в телевидении, передачах из космоса, при исследовании ядерных и космических излучений и в других областях науки и техники.

Достоинствами фотоэлементов с запирающим слоем являются высокая чувствительность, широкий спектральный интервал и простота конструкции. Основные недостатки: нелинейность световой характеристики, инерционность и заметная температурная зависимость потока.

5.3. Фотоэлектрические методы. Наиболее существенным недостатком фотографических методов спектрального анализа является большая длительность определений. Для получения результата необходимо сфотографировать спектр, обработать фотопластинку и провести фотометрирование. Значительно более быстрыми являются спектрометрические методы, основанные на прямом фотометрическом определении интенсивности спектральных линий. Спектрометрические методы характеризуются более высокой экспрессностью и меньшей погрешностью, чем фотографические, поскольку в спектрометрических методах исключаются длительные операции обработки фотопластинки и последующего фотометрирования линий и связанные с этим погрешности.

Установки спектрометрического и спектрографического анализа аналогичны, за исключением устройства их рецепторной части. В фотоэлектрических установках свет после диспергирующего элемента через специальные щели в фокальной плоскости попадает на фотоэлемент или фотоумножитель, соединенный с накопительным конденсатором и далее с регистрирующим потенциометром. Одна из щелей в приборах с фиксированными приемниками света предназначена для линии сравнения, а остальные – для линий анализируемого элемента или элементов. В приборах этого типа для каждой линии предусмотрен свой фотоэлектрический приемник. В сканирующих спектрометрах измерение интенсивности линии определяемого элемента производится фотоэлектрическим приемником, который передвигает-

ся вдоль спектра по специальной программе. Фотоэлектрический измерительный блок может также использоваться в качестве приставки к спектро스코пу или спектрографу. Такой блок, состоящий из входной щели и фотоэлемента или фотоумножителя с измерительным устройством, устанавливается на место кассеты для фотопластинки. Сконструированный таким образом простой спектрометр может быть эффективно применен для анализа проб с несложным спектром.

5.4. Химико-спектральный анализ. Существенно расширяет возможности эмиссионной спектроскопии применение химических методов обработки пробы. Химическая обработка и концентрирование позволяют повысить чувствительность определения на два порядка и более и во многих случаях упростить спектральную методику, включая эталонирование, так как состав получаемых концентратов в определенных пределах нетрудно регулировать. Известные методики химико-спектрального анализа позволяют определять примеси в веществах высокой чистоты при содержании $10^{-5} \dots 10^{-7} \%$.

Более широко применяется метод извлечения микропримесей. Здесь используются осаждение органическими реактивами, осаждение с коллектором, экстрагирование, хроматография, электролиз и другие методы. Предварительное обогащение применяется при анализе различных биологических объектов, почвы, воды, веществ высокой степени чистоты и т.д. Нельзя не отметить, однако, что обработка проб с целью обогащения предъявляет повышенные требования к чистоте используемых реактивов, воды, растворителей и посуды.

5.5. Фотометрия пламени. Как и любой другой прибор эмиссионной спектроскопии, фотометр для фотометрии пламени имеет источник возбуждения (пламенная горелка), диспергирующий элемент (светофильтр) и приемник света – рецептор (фотоэлемент). В спектрофотометрах для пламени вместо светофильтров применяют призмы и дифракционные решетки. Анализируемый раствор в пламя горелки вводится в виде аэрозоля. При этом растворитель испаряется, а соли металлов диссоциируют на атомы, которые при определенной температуре возбуждаются. Возбужденные атомы, переходя в нормальное состояние, излучают свет характерной частоты, который выделяется с помощью светофильтров, и его интенсивность измеряется фотоэлементом.

Количественные определения проводят методом градуировочного графика или методом добавок. Методы фотометрии пламени характеризуются низким пределом обнаружения (до 0,001 мкг/мл для щелочных металлов и 0,1 мкг/мл для других) при погрешности

1...3 %. Этим методом могут быть определены Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ca, In, Ag и другие элементы. Одним из достоинств метода фотометрии пламени является также высокая производительность.

5.6. Практическое применение. Методы эмиссионного спектрального анализа используются во многих областях науки и техники и в различных отраслях народного хозяйства. Этим методом выполняется значительная часть анализов в металлургической промышленности. Анализируются исходное сырье и готовая продукция. Особое значение имеет спектрально-аналитический контроль за ходом плавки, на основании которого вносятся оперативные изменения в ход технологического процесса, например, по содержанию легирующих и других добавок. Визуальный спектральный анализ оказался очень удобным методом сортировки вторичного сырья металлургического производства, позволяя за несколько минут установить тип сплава или марку стали.

Очень эффективным оказалось применение спектральных методов при анализе разного рода геологических проб при поиске полезных ископаемых, а также для контроля технологического процесса на горнообогатительных и гидрометаллургических предприятиях. Спектральным анализом контролируются качество поступающей руды, степень извлечения полезных и мешающих компонентов, а нередко и качество продукта.

Существенную роль играет спектральный анализ природных и сточных вод, почвы, атмосферы и других объектов окружающей среды, а также в медицине и биологии. Большое значение имеет спектральный анализ чистых материалов в электронной технике и других областях, анализ реактивов и т.д. Успешно используется спектральный анализ в космических исследованиях.

5.7. Общая характеристика метода. При общей оценке методов эмиссионной спектроскопии необходимо, прежде всего, отметить их низкий предел обнаружения, точность, быстроту выполнения анализов и универсальность. Средний предел обнаружения методами эмиссионной спектроскопии составляет $10^{-3} \dots 10^{-4} \%$ (до $10^{-5} \%$), а при использовании приемов обогащения он снижается до $10^{-5} \dots 10^{-7} \%$. Погрешность определения характеризуется в среднем 1 ... 2 %. В связи с экспрессностью, точностью и другими достоинствами эмиссионный спектральный анализ широко используют в практике. Значительная часть определений в металлургической и машиностроительной промышленности выполняется с помощью спектрального анализа. Многочисленные применения нашел спектральный анализ и в других

отраслях народного хозяйства и технике (геологии, химической промышленности, сельском хозяйстве и т.д.).

Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе эмиссионного метода?
2. Каковы источники возбуждения в спектральных приборах?
3. Какая часть пламени дает сплошной спектр?
4. Какие приемники света используются в спектральных приборах?

Практическое задание: нарисуйте блок-схему пламенного фотометра.

Лекция № 6

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

План

- 6.1. Теоретические основы.
- 6.2. Спектры поглощения.
- 6.3. Основные узлы приборов молекулярной спектроскопии.
- 6.4. Методы абсорбционного анализа.
- 6.5. Практическое применение.
- 6.6. Общая характеристика метода.

6.1. Теоретические основы. В основе фотометрических измерений и расчетов (т.е. измерений и расчетов интенсивности светового излучения) лежит два закона светопоглощения (два закона фотометрии), характеризующие зависимость поглощения монохроматического (с постоянной длиной волны) излучения от толщины поглощающего слоя и от концентрации светопоглощающих частиц.

Первый закон светопоглощения – каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него светового потока. Другими словами, доля светового потока, поглощенного однородной средой, прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя.

Второй закон светопоглощения – доля светового потока, поглощенного данным тонким слоем внутри однородной среды, пропорциональна числу светопоглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации.

Первый закон часто называют законом Бугера-Ламберта, а второй – законом Бугера-Бера.

Оба закона светопоглощения объединяют в один объединенный основной закон светопоглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера, который можно представить в логарифмической форме:

$$A = \varepsilon cl,$$

где A – оптическая плотность; ε – коэффициент погашения; c – концентрация светопоглощающих частиц; l – длина светопоглощающего слоя.

Основной закон светопоглощения справедлив только для поглощения монохроматического светового потока с постоянной длиной волны.

Величину ε называют *молярным* коэффициентом погашения, если концентрация c выражена в единицах моль/л, а толщина поглощающего слоя l – в см (оптическая плотность A – безразмерная величина). Молярный коэффициент погашения измеряют в единицах $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Если концентрацию выразить в граммах растворенного вещества, содержащегося в 100 мл раствора, и обозначить ее W , а толщину поглощающего слоя l – в см, то основной закон светопоглощения представляется в форме:

$$A = EWl,$$

где E – удельный коэффициент погашения.

Молярный и удельный коэффициенты погашения связаны между собой соотношением:

$$\varepsilon = EM/10,$$

где M – молярная масса растворенного вещества.

6.2. Спектры поглощения. При поглощении энергии электромагнитного излучения частицы вещества (атомы, ионы, молекулы) увеличивают свою энергию, т.е. переходят в более высоколежащее энергетическое состояние. Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения частицы и вероятность их поглощения больше нуля.

Распределение по частотам (или по длинам волн) значений молярного коэффициента поглощения называется *спектром поглощения*.

Появление полос поглощения обусловлено дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природой электромагнитного излучения. При поглощении квантов света происходит увеличение внутренней энергии частицы, которая складывается из энергии вращения частицы как целого, энергии колебания атомов и движения электронов.

Каждый вид внутренней энергии молекулы, как уже отмечалось, имеет квантовый характер и может быть охарактеризован определен-

ным набором энергетических уровней, или термов, и соответствующих квантовых чисел.

Вращательные спектры. Вращательную энергию молекул обычно рассматривают с помощью модели жесткого ротатора, который представляет собой две массы, находящиеся одна от другой на фиксированном расстоянии.

Возбуждение вращательных уровней энергии происходит уже при поглощении далекого инфракрасного и микроволнового излучения, имеющего длину волны $\lambda \geq 10^2$ мкм или волновое число $\nu' \leq 10^2$ см⁻¹. Энергия квантов в этой области спектра равна 1,2 кДж/моль и меньше.

В настоящее время чисто вращательные спектры в аналитических целях почти не используют. Их применяют главным образом для исследования строения молекул, определения межъядерных расстояний и т.д.

Колебательные спектры. Полосы, связанные с возбуждением колебательных уровней энергии, расположены в области спектра примерно от 200...300 до 4000...5000 см⁻¹, что соответствует энергии квантов от 3 до 60 кДж/моль. Поэтому при обычных температурах энергетическое состояние молекул, как правило, характеризуется основным колебательным уровнем. Простейшей моделью, которая используется при рассмотрении колебаний двухатомной молекулы, является модель гармонического осциллятора. Это система из двух масс, связанных упругой силой.

Реальные колебания молекул ангармоничны. Энергетические уровни ангармонического осциллятора с увеличением квантового числа сближаются. Для ангармонического осциллятора разрешенными являются переходы между любыми уровнями.

Наиболее интенсивной в спектре является первая полоса, возникающая при переходе с $V=0$ на $V=1$. Этой полосе соответствует основная, или фундаментальная, частота. Менее интенсивные полосы дают обертоны, т.е. частоты, характеризующие переход с уровня $V=0$ на уровень $V=2$ (первый обертон, или вторая гармоника); на уровень $V=3$ (второй обертон, или третья гармоника) и т.д.

Сравнительная простота колебательных или колебатель-вращательных спектров двухатомных молекул обусловлена тем, что колебания происходят только вдоль линии, соединяющей ядра. В многоатомной молекуле происходят колебания всех атомов. Число колебательных степеней свободы у нелинейной молекулы, состоящей

из N атомов, равно $3N - 6$, а у линейной $3N - 5$, так как у них отсутствует одна вращательная степень свободы.

Сложную картину колебаний в многоатомной молекуле обычно представляют как суперпозицию так называемых нормальных колебаний. Частоты нормальных колебаний характеризуются положением полос в ИК-спектре, а амплитуда колебаний определяет интенсивность этих полос.

При классификации нормальных колебаний обычно различают валентные и невалентные колебания. Колебания называют валентными, если происходит изменение длины связи без существенного изменения углов между связями. Валентные колебания обозначают буквой ν . Колебания с изменением углов между связями называют невалентными и обозначают буквой δ .

Колебательные спектры многоатомных молекул интерпретируют на основе учения о симметрии молекул и теории групп. Математический аппарат теории групп позволяет вычислить число частот и правила отбора для молекул различной симметрии. Такая информация, чрезвычайно ценная для определения молекулярных констант, изучения строения молекул и т.д., находит сравнительно малое применение для решения химико-аналитических задач. Для решения этих задач используют характеристические частоты.

Анализ ИК-спектров показал, что некоторые из наблюдаемых частот можно привести в соответствие с колебаниями отдельных атомов или групп атомов. Такие частоты называли характеристическими. Они широко используются в практической спектроскопии для определения строения молекул и проведения качественного анализа по ИК-спектрам.

Электронные спектры. Верхней энергетической границей колебательного спектра обычно считают энергию фотонов примерно в 5000 см^{-1} , или около 60 кДж/моль . Дальнейшее увеличение энергии облучающих квантов чаще всего будет приводить к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, характеризующих электронные переходы, хотя, конечно, указанная граница может несколько смещаться в ту или другую сторону в зависимости от свойств изучаемого соединения.

Интерпретация электронных спектров может быть сделана на основе квантово-механических представлений, например, метода молекулярных орбиталей (МО). В соответствии с основным положе-

ниями этого метода электроны в молекуле могут находиться на связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбиталях.

Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий, например, растворителя, обычно вызывает сдвиг полосы поглощения. Если полоса поглощения смещается в сторону более длинных волн, говорят о батохромном смещении или углублении окраски (красное смещение), а если полоса сдвигается в сторону более коротких волн, эффект называют гипсохромным сдвигом или повышением окраски (голубое или синее смещение). Кроме переходов внутри валентной оболочки, известны так называемые переходы Ридберга, связанные с изменением главного квантового числа. Полосы, соответствующие этим переходам, расположены в дальней ультрафиолетовой области.

Электронные переходы являются наиболее сложными в связи с наложением колебательных, а при определенных условиях и вращательных переходов. Наложение большого числа колебательных переходов часто приводит к существенному уширению полос электронных спектров, так как колебательная структура не всегда разрешается. Известны и другие причины, вызывающие уширение полосы поглощения в электронных спектрах, связанные, например, со временем жизни возбужденного состояния.

Изменение свойств электронной оболочки в результате электронного перехода приводит к изменению потенциальной энергии системы, поэтому кривая потенциальной энергии, например, двухатомных молекул в разных электронных состояниях не будет одинакова. В возбужденном состоянии обычно происходят увеличение равновесного межъядерного расстояния, уменьшение энергии диссоциации и изменение других свойств по сравнению со свойствами в основном состоянии.

Существенное значение в электронной спектроскопии имеет принцип Франка-Кондона. При взаимодействии молекулы с квантом света электронная оболочка столь быстро переходит в возбужденное состояние, что положение ядер измениться не успевает. Таким образом, за время перехода молекулы в возбужденное состояние межъядерное расстояние меняться не будет. Однако в новом электронном состоянии равновесное межъядерное расстояние обычно отличается от того, которым обладала молекула в основном состоянии, и колебательные уровни возбужденного состояния также будут другими.

Использование принципа Франка-Кондона в спектроскопии многоатомных молекул также приводит к важным результатам, позволяя решить вопрос о типе колебаний и структуре молекул. В случае многоатомных молекул картина становится значительно более сложной, так как потенциальная энергия многоатомной молекулы может быть представлена уже не просто кривой, а поверхностью потенциальной энергии в n -мерном пространстве (если зафиксировать определенные координаты, потенциальную поверхность можно изобразить и в трехмерном пространстве).

6.3. Основные узлы приборов молекулярной спектроскопии. При всем многообразии схем и конструктивных особенностей приборов молекулярной спектроскопии в каждом из них имеется несколько основных узлов, функции которых примерно одинаковы в разных приборах. Такими узлами являются: источник света, монохроматизатор света, кювета с исследуемым веществом, рецептор (источник света).

К этим основным узлам следует добавить оптическую систему, состоящую из линз, призм и зеркал, которая служит для создания параллельного пучка света, изменения направления и фокусировки света, а также систему для уравнивания интенсивности световых потоков (диафрагмы, оптические клинья и т.д.).

Источники света. Основными источниками освещения в молекулярной адсорбционной спектроскопии являются вольфрамовые лампы накаливания, газонаполненные лампы (водородная, ртутная), штифт Нернста и глобар. В простейших приборах в качестве источника освещения используется дневной свет.

В лампе накаливания светящаяся вольфрамовая спираль дает свет в широком спектральном интервале. Однако стекло пропускает свет лишь в интервале длин волн 350 ... 1000 нм, т.е. в видимой части спектра и самых ближних ультрафиолетовой и инфракрасной областях. В водородной лампе происходит свечение водорода при разряде. Условия возбуждения подбирают так, что возникает практически сплошное излучение в области 200 ... 400 нм. В ртутной лампе разряд происходит в парах ртути. Возбужденные атомы ртути испускают линейчатый спектр, в котором преобладает излучение с длиной волны 254, 302, 334 нм.

Штифт Нернста представляет собой столбик, спрессованный из оксидов редкоземельных элементов. При накаливании путем пропускания электрического тока он дает ИК-излучение в области 1,6 ... 2,0,

или 5,6 ... 6,0 мкм. Глобар-штифт из карборунда SiC дает излучение в интервале 2 ... 16 мкм также при пропускании электрического тока.

Монохроматизаторы. Монохроматизаторами называют устройства для получения света с заданной длиной волны. При конструировании монохроматизаторов используют разные оптические явления: поглощение света, интерференцию, дисперсию и т.д. Наибольшее распространение в практике адсорбционной спектроскопии имеют приборы, в которых в качестве монохроматизаторов применяются светофильтры и призмы.

Известно несколько типов светофильтров. В зависимости от вида оптического явления, используемого для монохроматизации света, конструируют адсорбционные, интерференционные или интерференционно-поляризационные светофильтры.

Действие *адсорбционных светофильтров* основано на том, что при прохождении света через тонкий слой вследствие поглощения происходит изменение величины и спектрального состава проходящего светового потока. Адсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность (0,1) и довольно широкую полосу пропускания ($\Delta\lambda = 30$ нм и более). Характеристики *интерференционных светофильтров* значительно лучше. Светофильтр состоит из двух тончайших полупрозрачных слоев серебра, между которыми находится слой диэлектрика. В результате интерференции света в проходящем пучке остаются лучи с длиной волны, равной удвоенной толщине диэлектрического слоя. Прозрачность интерференционных светофильтров составляет 0,3 ... 0,8. Эффективная ширина пропускания обычно не превышает 5 ... 10 нм.

Наиболее универсальными монохроматизаторами являются призмы, изготовленные из кварца, стекла и некоторых других материалов. Для инфракрасной спектроскопии используют призмы из LiF, NaCl, KBr и других галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Эти же материалы применяют для изготовления кювет. Призмы позволяют получать свет высокой монохроматичности в широкой области длин волн.

Приемники света (рецепторы). В качестве рецепторов в приборах адсорбционной спектроскопии используют главным образом фотоэлементы, фотоумножители, а иногда интенсивность света оценивается на глаз. Для измерения интенсивности инфракрасного излучения применяют фотоэлементы, термоэлементы и болометры. Приемники света характеризуются спектральной чувствительностью – способно-

стью воспринимать излучение различной длины волны – и интегральной чувствительностью, которая измеряется по действию на рецептор не разложенного в спектр излучения.

В термоэлементах используется термоЭДС, возникающая при изменении температуры спая между металлами или сплавами под действием инфракрасного излучения. Широко применяются для этих целей термопары медь – константан, серебро – висмут и др.

Принцип действия болометра основан на изменении электросопротивления материала при нагревании. Термочувствительный элемент, представляющий собой зачерненную платиновую, сурьмяную или другую тонкую металлическую пластинку, включают в мостовую схему. Инфракрасное излучение вызывает нагревание термочувствительного элемента и разбаланс моста, пропорциональный интенсивности падающего излучения.

Промышленностью выпускаются различные приборы адсорбционной спектроскопии: колориметры, фотометры, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры и т.д., в которых используют различные комбинации осветителей, монохроматизаторов и приемников света.

6.4. Методы адсорбционного анализа. К методам абсорбционного анализа относятся: колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия.

Колориметрия. Этот самый простой и самый старый метод основан на визуальном сравнении окраски жидкостей.

При проведении колориметрических измерений используют несложные приборы: стеклянные колориметрические пробирки, стеклянные цилиндры с кранами, колориметры, фотометры.

Колориметрию применяют в биохимии (например, при определении гемоглобина в крови), в фармации при определении окраски жидкостей, содержания примесей свинца и других тяжелых металлов, реже – для определения рН растворов по окраске соответствующих кислотно-основных индикаторов.

Фотоэлектроколориметрия. Метод основан на измерении интенсивности немонахроматического светового потока, прошедшего через анализируемый раствор, с помощью фотоэлементов в фотоэлектроколориметрах. Световой поток от источника излучения (лампы накаливания) проходит через светофильтр, пропускающий излучение лишь в определенном интервале длин волн, через кювету с анализируемым раствором и попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в фототок, регистрируемый соответствующим

прибором. Чем больше светопоглощение анализируемого раствора (т.е. чем выше его оптическая плотность), тем меньше энергия светового потока, попадающего на фотоэлемент.

Фотоэлектроколориметры снабжаются несколькими светофильтрами, имеющими максимум светопропускания при различных длинах волн.

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят либо с использованием основного закона светопоглощения, предварительно установив концентрационный интервал его выполнимости при заданных светофильтре и толщине поглощающего слоя, либо методом градуировочного графика. В последнем случае строгая выполнимость основного закона светопоглощения необязательна.

Метод обладает сравнительно высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью, селективностью, прост по выполнению измерений оптической плотности, или пропускания, использует относительно несложную аппаратуру. Однако немонохроматичность регистрируемого светового потока несколько понижает точность и воспроизводимость аналитических измерений.

Фотоэлектроколориметрия получила широкое распространение в аналитической практике, например, при анализе таких лекарственных препаратов, как левомецетин, ментол, новокаин, рутин, стрептомицин и многие другие.

Спектрофотометрия. Этот метод, применяемый чаще других и наиболее совершенный среди методов адсорбционного молекулярного анализа, основан на использовании специальных спектральных приборов – спектрофотометров, позволяющих регистрировать световые потоки в широком интервале изменения длин волн от 185 до 1100 нм, т.е. в УФ, видимой и ближней ИК-области спектра, и обеспечивающих высокую степень монохроматичности света (0,2 ... 5 нм), проходящего через анализируемую среду.

В качестве источника излучения в спектрофотометрах используют лампы накаливания при работе в видимой области спектра, в которой они обеспечивают непрерывный световой поток, и водородные либо дейтериевые лампы – при работе в УФ диапазоне спектра.

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе при спектрофотометрических измерениях находят, как и в фотоэлектроколориметрии, с использованием либо основного закона светопоглощения, либо градуировочных графиков.

Спектрофотометрические методы обладают, по сравнению с фотоэлектроколориметрическими, большей точностью и чувствительностью, позволяют проводить анализ многокомпонентных систем без разделения компонентов, определять вещества, не поглощающиеся в видимой области спектра.

Спектрофотометрия позволяет не только проводить измерение оптической плотности при фиксированной длине волны, но и получать спектры поглощения в широком спектральном диапазоне.

Из всех фотометрических методов метод спектроскопии применяется наиболее широко при анализе самых различных объектов неорганической и органической природы.

6.5. Практическое применение. Фотометрические и спектрофотометрические методы анализа применяются для определения многих (более 50) элементов периодической системы, главным образом металлов. Методами абсорбционной спектроскопии анализируются руды, минералы и иные природные объекты, продукты переработки обогатительных и гидрометаллургических предприятий. Эффективно используются эти методы в металлургической, электронной, химической и других отраслях промышленности, в медицине, биологии и т.д. Большое значение они имеют в аналитическом контроле загрязнений окружающей среды и решении экологических проблем.

6.6. Общая характеристика метода. Методы абсорбционной спектроскопии имеют высокую чувствительность (низкий предел обнаружения), они избирательны и точны. Методы могут быть применены для анализа больших и малых содержаний, но особенно ценной их особенностью является возможность определения примесей (до $10^{-5} \dots 10^{-6} \%$). Большое значение имеет избирательность многих фотометрических методов, позволяющая проводить определения элементов в сложных пробах без химического разделения компонентов. Погрешность фотометрических методов обычно составляет 3 ... 5 %, уменьшаясь в благоприятных случаях до 1 ... 2 % и нередко до 0,5 ... 1 %.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность основных законов светопоглощения?
2. Какие методы адсорбционного анализа существуют?
3. Назовите спектры поглощения и дайте характеристику.
4. Чем отличаются инфракрасные спектры от спектров комбинационного рассеивания?

Практическое задание: начертите схему приборов для молекулярного анализа.

Лекция № 7

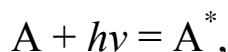
АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

План

- 7.1. Теоретические основы.
- 7.2. Основные узлы приборов.
- 7.3. Количественные определения.
- 7.4. Практическое применение.
- 7.5. Общая характеристика метода.

7.1. Теоретические основы. Атомно-адсорбционный анализ предложен Уолшем в 1955 году. Метод сразу получил признание.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии основан на поглощении электромагнитного излучения атомами вещества в свободном состоянии. При поглощении кванта света $h\nu$ переходит в возбужденное состояние A^* :



где h – постоянная планка, равная $6,625 \cdot 10^{-34}$ кДж·с; ν – частота, определяемая условием частот Бора,

$$\nu = \frac{E_{A^*} - E_A}{h},$$

где E_{A^*} и E_A – энергия атома в возбужденном и основном состояниях соответственно.

Наиболее вероятным изменением энергетического состояния атома при возбуждении является его переход на уровень, ближайший к основному энергетическому состоянию, т.е. резонансный переход. Если на невозбужденный атом направить излучение с частотой, равной частоте резонансного перехода, кванты света будут поглощаться атомами и интенсивность излучения будет уменьшаться. Использование этих явлений составляет физическую основу атомно-абсорбционной спектроскопии. Таким образом, если в эмиссионной спектроскопии концентрация вещества связывалась с интенсивностью излучения, которое было прямо пропорционально числу возбужденных атомов, то в атомно-абсорбционной спектроскопии аналитический сигнал (уменьшение интенсивности излучения) связан с числом невозбужденных атомов.

В целом атомно-абсорбционный анализ регистрирует поглощение узкой линии излучения атомами, находящимися в невозбужденном состоянии и обладающими узким пиком поглощения. Поэтому наряду с высокой селективностью этот метод практически свободен от эффектов спектрального наложения, столь характерных для эмиссионной спектроскопии. Мало чувствителен метод и к изменениям температуры пламени.

Благодаря высокой чувствительности и селективности, метод позволяет работать с малыми количествами веществ. Предварительная обработка анализируемых образцов сводится к минимуму, а измерительные операции просты и не требуют много времени.

7.2. Основные узлы приборов. К основным узлам установки относятся источник излучения, пламя, монохроматизатор и приемник света.

Источником излучения является обычно лампа с полым катодом, содержащим определяемый элемент. Катод такой лампы изготавливают в виде металлического стаканчика, в котором происходят испарение вещества и возбуждение атомов элементов при электрическом разряде в атмосфере инертного газа под небольшим давлением ($\sim 10^2$ Па). Катоды, изготовленные из элементов с относительно низкими температурами плавления, легко разрушаются. Для определения таких элементов используют графитовые катоды, пропитанные солями определяемых элементов. Анод в виде металлического стержня размещают рядом с катодом и оба электрода помещают в стеклянный баллон со стеклянным или кварцевым окошком. Лампа питается током от высокочастотного выпрямителя – стабилизатора, дающего напряжение 500 ... 600 В с колебаниями, не превышающими сотых долей процента.

Пары материала катода и других веществ, находящихся на внутренней поверхности катода, попадают в плазму вследствие катодного распыления и испарения в процессе разряда при 200 ... 300 В и 5 ... 30 мА. В спектре свечения при температуре около 800 К в полном катоде наблюдается резонансные частоты этих элементов. Анализируемое вещество в виде раствора подается в пламя горелки, где при 2000 ... 3000°C происходит испарение растворителя и атомизации пробы.

Существует два вида атомизаторов. *Пламенные атомизаторы* представляют собой горелки, аналогичные используемым в эмиссионной спектроскопии, обычно с предварительным смешением компонентов. В качестве горючей смеси используют смесь воздуха с ацетиленом (2200°C) или оксид азота с ацетиленом (3000°C). Пламенные

атомизаторы легко доступны, недороги, их широко применяют в аналитической практике. Поскольку уменьшение интенсивности излучения пропорционально толщине светопоглощающего слоя, горелки имеют специальную конструкцию, обеспечивающую постоянную и достаточно большую длину поглощающего слоя пламени (5 ... 10 см).

Электротермические атомизаторы представляют собой высокотемпературные печи специальной конструкции с температурой до 3000°C. Основная деталь этих атомизаторов – графитовая кювета, которую нагревают с помощью электрического тока. Пробу в виде раствора вводят в кювету, где сначала испаряется растворитель. Затем быстро повышают температуру, используя дугу постоянного тока или электроконтактный нагрев. При этом проба быстро (за доли секунды) испаряется и диссоциирует на атомы. Сконструировано несколько типов графитовых кювет, наиболее стабильные результаты получают при использовании кюветы Львова, которая представляет собой трубчатую печь с графитовым электродом в центре. Обычно графитовую кювету наполняют инертным газом. В качестве монохроматизаторов применяют призмы или дифракционные решетки. В качестве приемника света используют фотоэлементы или фотоумножители.

Результат анализа в атомно-абсорбционных методах зависит главным образом от числа невозбужденных атомов, которое в известных пределах сравнительно мало изменяется с температурой. Это уменьшает эффекты взаимного влияния компонентов пробы на аналитический сигнал.

В атомно-абсорбционной спектроскопии практически полностью исключена возможность наложения линий различных элементов, так как в условиях атомно-абсорбционного анализа число линий в спектре значительно меньше, чем в эмиссионной спектроскопии.

7.3. Количественные определения. Уменьшение интенсивности резонансного излучения в условиях атомно-абсорбционной спектроскопии подчиняется экспоненциальному закону убывания интенсивности в зависимости от длины слоя и концентрации вещества, аналогично закону Бугера-Ламберта-Беера. Если I_0 – интенсивность падающего монохроматического света, а I – интенсивность этого света, прошедшего через пламя, то величину $\lg(I_0/I)$ можно назвать оптической плотностью. Концентрационная зависимость оптической плотности выражается уравнением

$$\lg(I_0/I) = A = klc,$$

где k – коэффициент поглощения; l – толщина светопоглощающего слоя (пламени); c – концентрация.

Постоянство толщины светопоглощающего слоя, т.е. пламени, достигается с помощью горелок специальной конструкции.

Оптическая плотность согласно вышеприведенной формуле прямо пропорциональна концентрации вещества. Опыт показывает, что зависимость оптической плотности от концентрации часто оказывается не строго линейной. Отклонения от линейности вызываются несколькими причинами, среди которых наиболее существенное значение имеют такие, как нестабильность работы различных узлов спектрофотометра (источника возбуждения и др.), немонахроматичность линий испускания, вызванная сверхтонкой структурой, образование в пламени различных соединений определяемых элементов с кислородом или сопутствующими элементами и т.д. В практике анализа обычно применяют метод градуировочного графика или метод добавок.

В методе *градуировочного графика* измеряют оптическую плотность нескольких стандартных растворов и строят график в координатах $A - c$. Затем в тех же условиях определяют оптическую плотность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят его концентрацию.

При работе по *методу добавок* сначала измеряют оптическую плотность анализируемого раствора (A_x), затем вводят в анализируемый раствор определенный объем стандартного раствора и снова измеряют оптическую плотность (A_{x+cm}).

Если c_x – концентрация анализируемого раствора, а c_{cm} стандартного, то

$$A_x = klc; \quad (1)$$

$$A_{x+cm} = kl(c_x + c_{cm}).$$

Учитывая, что k и l одинаковы, получаем

$$\frac{A_x}{A_{x+cm}} = \frac{c_x}{c_x + c_{cm}}.$$

И окончательно

$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} + A_x}. \quad (2)$$

Метод применим для систем, подчиняющихся в исследуемой области концентраций уравнению (1). Можно использовать также графический метод нахождения c_x на основе уравнения (2), откладывая на графике A_{x+cm} как функцию c_{cm} . При $A_{x+cm}=0$ $c_x = -c_{cm}$.

7.4. Практическое применение. Методы атомно-абсорбционной спектроскопии могут быть использованы в анализе практически любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определять небольшое содержание элементов. Методики атомно-абсорбционного определения разработаны более чем для 70 элементов (Mg, Zn, Cu, Ca, Pb, Fe, Ag, Ni, Hg, Cd, Bi и др.). Из технических объектов методами атомно-абсорбционной спектроскопии анализируют металлы, сплавы, продукты гидрометаллургической переработки руд, различные концентраты и т.д. Например, в золоте определяют серебро, свинец, медь и цинк при содержании $10^{-4}\%$. Примерно такие же концентрации кадмия и свинца находят в цирконии. Успешно применяются атомно-абсорбционные методики для определения цинка, железа, магния, меди и некоторых других элементов в почвах, удобрениях, растениях и других агрохимических материалах при содержании порядка 10^{-4} или 10^{-5} %. Атомно-абсорбционный метод используется также в клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка и т.д.) на свинец, ртуть, висмут и другие элементы.

7.5. Общая характеристика метода. Атомно-абсорбционный спектральный анализ получил широкое распространение в практике вследствие многих своих достоинств. Важным достоинством атомно-абсорбционного метода является наличие менее жестких требований, чем в эмиссионной спектроскопии, к условиям получения поглощающей плазмы, поскольку аналитический сигнал зависит от числа невозбужденных атомов, которое сравнительно мало меняется при небольших колебаниях температуры. Также существенно, что число линий в спектре в условиях атомно-абсорбционного анализа невелико, поэтому наложения аналитических линий практически не происходит, хотя неселективное поглощение остается значительным. Предел обнаружения с помощью атомно-абсорбционного анализа для многих элементов характеризуется величиной порядка $10^{-5} \dots 10^{-6}$ %. Погрешность определения обычно составляет 5 % и в зависимости от различных условий изменяется в пределах от 3 до 10 %.

Метод имеет также ряд ограничений. Атомно-абсорбционным методом не определяются элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены и др.). Необходимость растворения пробы также можно рассматривать как недостаток, поскольку эта операция удлиняет анализ. Однако работа с растворами упрощает эталонирование и обеспечивает высокую воспроизводимость результатов. К существенным недостаткам метода относится невозможность одновре-

менного определения нескольких элементов, хотя для этого имеются все предпосылки. Необходимо отметить также, что помимо чисто аналитического применения атомно-абсорбционная спектроскопия используется для определения силы осциллятора, коэффициентов диффузии, давления насыщенных паров и т.д.

Контрольные вопросы

1. Какова функция монохроматизатора в атомно-абсорбционных приборах?
2. В чем преимущества и недостатки водородного пламени?
3. Какие элементы можно определить атомно-абсорбционным методом?

Практическое применение: изобразите принципиальную схему атомно-абсорбционной установки.

Лекция № 8

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

- 8.1. Теоретические основы.
- 8.2. Классификация различных видов люминесценции.
- 8.3. Основные узлы приборов.
- 8.4. Характеристика и закономерности люминесценции.
- 8.5. Практическое применение.
- 8.6. Общая характеристика метода.

8.1. Теоретические основы. Люминесцентный анализ – совокупность оптических методов анализа, основанных на явлении люминесценции. Согласно определению С.И. Вавилова люминесценцией называют свечение, избыточное над температурным и обладающее длительностью не менее чем 10^{-10} с, что превышает период световых колебаний, т.е. свечение вещества, возникающее при его возбуждении различными источниками энергии. От излучения нагретых тел она отличается своей неравновесностью: люминесценция практически не использует тепловую энергию излучающей системы, поэтому ее часто называют холодным светом.

Люминесценция возникает в результате электронного перехода при возвращении частиц из возбужденного состояния в нормальное. Поглощение молекулой кванта света осуществляется за очень короткое время, затем происходит переход электрона на нижний колебательный подуровень возбужденного состояния. Таким образом, молекула преобразует поглощенную энергию в собственное излучение. Возвращение молекулы из нижнего

колебательного состояния в невозбужденное состояние может произойти тремя путями:

1. Потеря молекулой энергии в виде теплоты в результате столкновений с другими частицами (процесс внутренней конверсии).
2. Возвращение молекулы на любой колебательный подуровень основного состояния с испусканием энергии в виде кванта света без изменения спина электрона (флуоресценция).
3. Переход молекулы из возбужденного состояния в метастабильное состояние, а затем в основное либо в результате внутренней конверсии с выделением теплоты, либо с выделением кванта света (фосфоресценция).

Происхождение люминесцентного излучения поясняется схемой на рисунке 1. Здесь схематически изображены основной и возбужденные (синглетный и триплетный) электронные уровни молекулы.

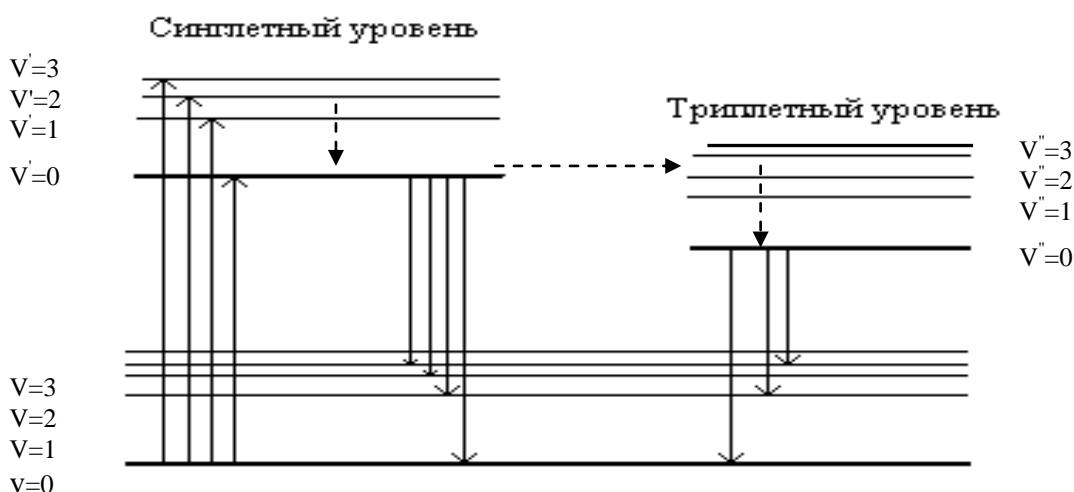


Рис. 1. Схема энергетических уровней молекулы, поясняющая возникновение люминесцентного излучения:

→ – электронные уровни, V–колебательные

На каждый электронный уровень накладываются колебательные подуровни с квантовыми числами 0, 1, 2, 3, и т.д. При поглощении кванта света электрон переходит с основного уровня на более высокий, соответствующий возбужденным синглетному (антипараллельные спины) и триплетного (параллельные спины) состояниям. Прямой переход основного синглетного в возбужденное триплетное со-

стояние запрещен по спину и практически не наблюдается. Энергия триплетного состояния несколько меньше, чем синглетного. Триплетные уровни могут заполняться за счет интеркомбинационной конверсии. При комнатной температуре молекулы обычно находятся в основном состоянии и почти все электронные переходы при поглощении света происходят с нижнего (основного) колебательного подуровня на различные колебательные подуровни возбужденного синглетного состояния.

Возбужденная молекула за счет колебательной релаксации при столкновении с окружающими молекулами очень быстро по сравнению со временем электронного перехода теряет избыточную колебательную энергию и переходит на основной колебательный уровень возбужденного электронного состояния.

При переходе с основного колебательного подуровня возбужденного синглетного состояния на какой-либо колебательный подуровень основного электронного состояния происходит излучение кванта света. Этот процесс называют флуоресцентный.

8.2. Классификация различных видов люминесценции. Методы люминесцентного анализа классифицируют различным образом.

1. По способу (источнику) возбуждения:

- *Фотолюминесценция* – свечение вещества, возникающее под воздействием излучения в УФ и видимой области спектра.
- *Хемилюминесценция* – свечение вещества за счет энергии химических реакций.
- *Рентгенолюминесценция* – свечение вещества под воздействием рентгеновских лучей.
- *Катодолюминесценция* – свечение вещества в газовой фазе при бомбардировке его потоком электронов (катодными лучами).
- *Термолюминесценция* – свечение вещества вследствие его возбуждения при нагревании.
- *Другие виды люминесценции*, имеющие меньшее значение в аналитике, например, сонолюминесценция (возбуждение ультразвуком), ионолюминесценция (возбуждение потоком ионов щелочных металлов в вакууме), атомная флуоресценция (возбуждение атомов в пламени), триболюминесценция (механическое возбуждение), радиолюминесценция (возбуждение радиоактивным излучением).

2. По длительности послесвечения:

- *Флуоресценция (спонтанная люминесценция)* – свечение, прекращающееся сразу после прекращения действия источника возбуждения. Длительность послесвечения составляет $\sim 10^{-6} \dots 10^{-9}$ с.
- *Фосфоресценция* – свечение, продолжающееся некоторое время после прекращения действия источника возбуждения. Длительность послесвечения составляет $\sim 10^{-2} \dots 10^{-3}$ с.

В аналитике из всех видов люминесценции наибольшее распространение получила флуоресценция, возникающая под воздействием излучения в УФ и видимой области спектра.

8.3. Основные узлы приборов. Для измерения флуоресценции используют спектрофлуориметры и флуориметры, для измерения фосфоресценции – фосфориметры. Разберем их основные узлы.

Источники возбуждения. Для возбуждения люминесценции используют ртутно-кварцевые, ксеноновые, вольфрамгалогенидные лампы, дающие излучение в УФ и видимой областях.

Устройства для выделения спектрального диапазона. В оптических схемах приборов для измерения люминесценции предусмотрено два таких устройства. Одно из них служит для выделения полосы излучения, возбуждающего вещества, второе – для выделения нужной длины волны (или интервала длин волн) из спектра люминесценции. Для этих целей используют призмные и дифракционные монохроматоры (в спектрофлуориметрах) и светофильтры (в флуориметрах).

Детекторы. Для детектирования люминесцентного излучения используют фотоумножители, преобразующие световой сигнал в электрический, и счетчики фотонов.

Принципиальные схемы флуориметров. В приборе источник возбуждения, кювету с исследуемым раствором и детектор располагают в зависимости от способа измерения излучения: под прямым углом к падающему свету, под небольшим углом к падающему свету (фронтальное освещение), без изменения направления (освещение в линию). Обычно в конструкциях флуориметров используется первый способ. В этом случае на детектор попадает меньшая доля постороннего излучения от источника возбуждения. Во флуориметре свет от ртутно-кварцевой лампы попадает на первичный светофильтр, пропускающий излучение с длинами волн возбуждения, и далее на кювету с исследуемым раствором. Испускаемое люминесцентное излуче-

ние попадает на вторичный светофильтр, пропускающий люминесцентное излучение и задерживающий возбуждающее и рассеянное излучения.

8.4. Характеристики и закономерности люминесценции. *Выход люминесценции.* Часть поглощенной энергии при фотолюминесценции тратится на безизлучательные переходы, т.е. не все поглощенные кванты света преобразуются в люминесценцию. Поэтому энергия испускаемых квантов должна быть меньше энергии поглощаемых квантов.

Эффективность преобразования возбуждающей энергии в люминесцентное излучение можно охарактеризовать энергетическим φ_E и квантовым φ_{lum} выходами люминесценции:

$$\varphi_E = E_{lum}/E_{abs};$$
$$\varphi_{lum} = N_{lum}/N_{abs},$$

где E_{lum} и E_{abs} – энергии излучаемая и поглощаемая; N_{lum} и N_{abs} – число квантов излученных и поглощенных соответственно.

Спектр люминесценции. Зависимость интенсивности люминесценции от длины волны или частоты излучения называют спектром люминесценции. Вид спектра не зависит от длины волны возбуждающегося света. Это понятно, если вспомнить, что излучение всегда происходит с низшего колебательного уровня первого возбуждающегося состояния независимо от того, какой квант поглощается молекулой и на какой энергетический уровень она при этом перейдет.

Закон Стокса-Ломмеля. Потеря части энергии поглощаемых квантов света на безизлучательные процессы приводит к тому, что испускаемый квант имеет меньшую энергию и, следовательно, большую длину волны, чем поглощенный. По закону Стокса-Ломмеля спектр флуоресценции в целом и его максимум сдвинуты по сравнению со спектром поглощения и его максимумом в сторону длинных волн.

Разность длин волн в максимумах спектров флуоресценции и поглощения называют стоксовым смещением. Существует область длин волн, где кванты флуоресценции обладают большей энергией, чем поглощенные. Это объясняется тем, что часть молекул вещества может находиться на разных (но не на низшем) колебательных уровнях основного состояния. В этом случае энергия переходов в возбужденное состояние может оказаться меньше энергии излучения. Однако вклад таких переходов сравнительно мал, поэтому максимум

флуоресценции и спектр в целом смещены в длинноволновую область по отношению к спектру поглощения.

Правило зеркальной симметрии В.Л. Левшина. Колебательная структура многих крупных органических молекул при возбуждении практически не изменяется, поэтому нормированные спектры поглощения и флуоресценции, изображенные в функции частот, зеркально симметричны относительно прямой, проходящей через точку пересечения перпендикулярно оси частот (правило Левшина).

Нормированными называют спектры, приведенные к одному максимуму. Спектры необходимо нормировать, так как интенсивность поглощения и излучения они получают в разных единицах. Для сравнения спектры предварительно преобразуют так, чтобы амплитуды их были одинаковы в максимумах.

Правило зеркальной симметрии соблюдается не для всех веществ. При выполнении правила справедливо соотношение:

$$\nu_{\text{abs}} + \nu_{\text{fl}} = 2\nu_0$$

и, следовательно,

$$\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}} = 2(\nu_{\text{abs}} - \nu_0),$$

где ν_{abs} и ν_{fl} – частоты поглощения и флуоресценции; ν_0 – частота в точке пересечения спектров.

График зависимости $(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}})$ от ν_{abs} должен представлять собой прямую линию с тангенсом угла наклона равным 2. Соблюдение правила зеркальной симметрии позволяет построить спектр флуоресценции или поглощения, имея только один из них.

Связь интенсивности флуоресценции и концентрации. При прохождении потока света через раствор с концентрацией c часть потока поглощается, однако в флуоресценцию преобразуется лишь часть поглощенного света, выражаемая квантовым переходом флуоресценции ϕ_{fl} . Интенсивность флуоресценции I_{fl} пропорциональна числу кванта флуоресценции:

$$I_{\text{fl}} = \phi_{\text{fl}} I_{\text{abs}}.$$

Интенсивность поглощения света I_{abs} является разностью между интенсивностями падающего света и прошедшего через слой длиной l (I_1):

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I_1.$$

По закону Бугера-Ламберта-Бера

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc}.$$

Следовательно,

$$I_{\text{abs}} = I_0 - I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc} = I_0(1 - 10^{-\epsilon lc})$$

и

$$I_{\text{fl}} = \varphi_{\text{fl}} \cdot I_0 (1 - 10^{-\varepsilon l c}).$$

Если произведение $\varepsilon l c$ невелико ($\ll 0,01$), единицей в этом выражении можно пренебречь, тогда

$$I_{\text{fl}} = 2,3 \varphi_{\text{fl}} \cdot I_0 \varepsilon l c.$$

При постоянной длине кюветы произведение $2,3 \varphi_{\text{fl}} \cdot I_0 \varepsilon l$ – постоянная величина, обозначаемая коэффициентом k , отсюда

$$I_{\text{fl}} = k c.$$

Таким образом, при малых концентрациях наблюдается прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации.

Тушение люминесценции. Уменьшение квантового выхода люминесценции называют тушением, оно может быть вызвано разными причинами. Ослабление свечения обычно наблюдается с повышением температуры (температурное тушение), а также под влиянием многих веществ, в том числе самого люминесцирующего вещества (самотушение, или концентрационное тушение). Причиной концентрационного тушения могут быть химические изменения в системе. Например, в результате агрегации молекул могут получиться ассоциаты, не обладающие способностью люминесцировать либо имеющие другие измененные спектральные характеристики.

При высоких концентрациях проявляется также эффект внутреннего фильтра. При прохождении света через раствор интенсивность его падает. Следовательно, на молекулы раствора, находящиеся (в кювете) ближе к источнику возбуждения, падает свет большей интенсивности, чем на молекулы в толще слоя. Поскольку интенсивность флуоресценции зависит от интенсивности падающего света I_0 , то по мере ослабления потока I_{fl} будет уменьшаться. При малой концентрации этот эффект незаметен, при большей существен.

Тушение наблюдается также в присутствии примесей, например, кислорода, ионов переходных металлов, тяжелых атомов.

8.5. Практическое применение. В практике люминесцентных методов значительное место занимает анализ обнаружения. По люминесценции фосфоров и других веществ обнаруживают инфракрасное, ультрафиолетовое, рентгеновское и γ -излучение, регистрируют потоки протонов, нейтронов, электронов, α -частиц. Известны люминесцентные способы диагностики различных заболеваний. В оптико-механической промышленности люминесцентный анализ обнаружения используют для маркировки различных сортов стекла, в резиновой промышленности для контроля состава шихты, в бумажной – для

установления качества целлюлозы, в алмазодобывающей промышленности по характерному свечению отбирают алмазы.

Методы люминесцентного анализа успешно используют в анализе лантаноидов, соединений урана и ряда других элементов. Люминесцентной способностью обладают многие органические соединения: бензол, нафталин и их многочисленные производные, биологически активные вещества (витамины, антибиотики, гормоны), многие пигменты. Благодаря низкому пределу обнаружения и простоте применяемой аппаратуры люминесцентный анализ успешно развивается и является одним из перспективных методов.

8.6. Общая характеристика метода. Важнейшей особенностью люминесцентного метода анализа является его применимость к определению микропримесей. Погрешность метода составляет 5 ... 7 %. Применимость люминесцентного анализа очень широка. Он может быть использован для определения почти любого элемента, многих органических, биологически активных и других веществ.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность люминесцентного анализа?
2. Какие виды люминесценции существуют? Их характеристика.
3. Почему при комнатной температуре не все вещества люминесцируют?
4. Является ли люминесценция равновесным процессом?
5. Как меняется интенсивность люминесценции при понижении температуры?
6. Почему нельзя долго освещать флуоресцирующие растворы при флуоресцентном анализе?

Лекция №9

РЕФРАКТОМЕТРИЯ И ПОЛЯРИМЕТРИЯ

План

- 9.1. Теоретические основы.
- 9.2. Приборы для определения показателя преломления.
- 9.3. Приборы для поляриметрических измерений.
- 9.4. Рефрактометрические и поляриметрические методики анализа.
- 9.5. Практическое применение.

Рефрактометрический анализ основан на определении концентрации веществ по показателю преломления света. Когда луч света переходит из одной прозрачной среды в другую, на границе сред направление его меняется, т.е. луч преломляется.

Поляриметрический анализ основан на изменении угла вращения плоскости поляризации света оптически активных веществ

9.1. Теоретические основы. Рефрактометрия. При падении луча света на границу раздела двух прозрачных сред происходят частичное отражение света от поверхности раздела и частичное распространение света в другой среде. Направление луча во второй среде изменится в соответствии с законом преломления:

$$n_{2(\text{отн})} = \sin\alpha_1 / \alpha_2. \quad (1)$$

Величину $n_{2(\text{отн})}$ называют относительным показателем (коэффициентом) преломления второй среды по отношению к первой. Показатель преломления по отношению к вакууму называют абсолютным показателем преломления:

$$n_{2(\text{абс})} = \sin\alpha_{\text{вакуум}} / \sin\alpha_2.$$

Но так как для первой среды также можно записать

$$n_{1(\text{абс})} = \sin\alpha_{\text{вакуум}} / \sin\alpha_1,$$

то очевидно, что

$$n_{2(\text{отн})} = \sin\alpha_1 / \sin\alpha_2 = \sin\alpha_{\text{вакуум}} \cdot n_{2(\text{абс})} / \sin\alpha_{\text{вакуум}} \cdot n_{1(\text{абс})} = n_{2(\text{абс})} / n_{1(\text{абс})}, \quad (2)$$

т.е. относительный показатель преломления равен отношению абсолютных показателей преломления. Из уравнения (2) получаем другую форму записи закона преломления:

$$n_{1(\text{абс})} / \sin\alpha_1 = n_{2(\text{абс})} \cdot \sin\alpha_2.$$

Относительный показатель преломления по отношению к воздуху называют просто показателем преломления n :

$$n_{\text{абс}} = n_{\text{абс(воздух)}} n.$$

При атмосферном давлении и комнатной температуре $n_{\text{абс(воздух)}} = 1,00027$, поэтому

$$n_{\text{абс}} = 1,00027n.$$

Опыт показывает, что если свет переходит, например, из воздуха в какую-то конденсированную, более преломляющую среду, то угол падения всегда больше угла преломления. При переходе из среды, более преломляющей, в среду, менее преломляющую, угол преломления α_2 оказывается больше угла падения α_1 . Если угол преломления $\alpha_2 = 90^\circ$, то, очевидно, преломления вообще не произойдет, и поскольку $\sin 90^\circ = 1$, формула (1) переходит в

$$n_{1(\text{отн})} = \sin\alpha_1. \quad (3)$$

Угол α_1 , при котором преломление не происходит, называют углом полного внутреннего отражения, а также предельным или критическим углом. Уравнение (3) показывает, что по условию полного внутреннего отражения можно рассчитать показатель преломления. Это соотношение часто используют в практике рефрактометрии.

Показатель преломления и плотность вещества изменяются симбатно, т.е. с ростом плотности происходит увеличение показателя преломления. Теоретическими и экспериментальными исследованиями было установлено, что некоторая функция показателя преломления $f(n)$ прямо пропорциональна плотности вещества g :

$$f(n) = rg.$$

Коэффициент пропорциональности r назвали удельной рефракцией. При умножении r на молярную массу M получают молярную рефракцию R :

$$R = Mr.$$

Для выражения функции $f(n)$ и, следовательно, для расчета рефракции было предложено несколько уравнений. Наибольшее распространение получила теоретически обоснованная формула Лоренц-Лорентца:

$$R = (n^2 - 1/n^2 + 2) \cdot (M/g).$$

Величина рефракции, найденная по этой формуле, практически на зависит от внешних условий (температуры, давления и т.д.).

В органической химии широко применяется правило аддитивности молярных рефракций, в соответствии с которым молярная рефракция соединения равна сумме атомных рефракций элементов, образующих это соединение, а рефракция смеси равна сумме молярных рефракций ее составных частей. Молярную рефракцию растворов можно поэтому рассматривать как линейную функцию их состава, выраженного в молярных долях.

Поляриметрия. У обычного естественного луча колебания световой волны происходят во всех плоскостях, перпендикулярных направлению света. Луч, у которого эти колебания происходят только в какой-то одной плоскости, называют поляризованным, а плоскость, в которой происходят колебания, – плоскостью колебаний. Некоторые кристаллы обладают способностью пропускать свет одного определенного колебания. После прохождения такого кристалла луч света становится поляризованным. Вещества, способные изменять плоскость поляризации, называют оптически активными веществами, а неспособные – оптически неактивными. При прохождении поляризо-

ванного света через оптически активное вещество происходит поворот плоскости поляризации на некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации. Вращение называют правым и считают положительным (+), если оно происходит по часовой стрелке, когда смотрят навстречу лучу, и левым и считают отрицательным (–), если оно происходит против движения часовой стрелки. Перед названием или химической формулой правовращающего соединения обычно ставят букву *d*, а левовращающего – букву *l*. Оптически неактивную эквимолекулярную смесь право- и левовращающих изомеров называют рацемическим соединением. Перед их названием помещают обе буквы, например рацемат яблочной кислоты называется *dl*-яблочной кислотой.

Вращение плоскости поляризации кристаллическими веществами является важной характеристикой кристалла, которая широко используется в технике микроскопии и в кристаллохимии. Оптическая активность газообразных молекул или растворенных веществ связана с особенностями строения молекул (например, отсутствием у них центра и плоскости симметрии и т.д.).

Угол вращения плоскости поляризации α связан с концентрацией оптически активного вещества в растворе c (г/мл) и толщиной слоя раствора l (дм) соотношением:

$$\alpha = \alpha_{\text{уд}}lc,$$

где $\alpha_{\text{уд}}$ – удельное вращение плоскости поляризации.

Оно зависит от природы вещества, длины волны поляризуемого света, растворителя и температуры. Символ α_{20}^D означает, что удельное вращение плоскости поляризации относится к 20°C и желтой *D*-линии натрия. Молярное вращение плоскости поляризации Φ равно произведению $\alpha_{\text{уд}}$ на молярную массу M .

Особый интерес представляет зависимость удельного, или молярного, вращения плоскости поляризации от длины волны света. Эту зависимость называют дисперсией оптического вращения.

Оптическое вращение растет с уменьшением длины волны. В области полосы спектра поглощения оно достигает максимума и затем быстро падает до минимума, после которого медленно возрастает (эффект Коттона).

9.2. Приборы для определения показателя преломления. Для определения показателя преломления в наиболее широко применяемых приборах используют измерение угла полного внутреннего отраже-

ния. Основной частью прибора является измерительная призма из оптического стекла с точно известным показателем преломления N . Источником света служат натриевая лампа или газоразрядная трубка (водородная, гелиевая или ртутная), дающая линейчатый спектр. В рефрактометре Аббе освещение производится белым (немонохромным) светом.

Луч света падает на кювету, находящуюся на входной грани измерительной призмы. Входная грань находится в оптическом контакте с исследуемой жидкостью и служит границей раздела, на которой происходят преломление и полное внутреннее отражение. Если угол близок к предельному, поле зрения трубки оказывается разделенным на светлую (освещенную) и темную (неосвещенную) части.

В комплект рефрактометра обычно входит несколько призм, позволяющих работать в различных диапазонах значений показателя преломления.

Наиболее известны конструкции рефрактометров типов Пульфриха и Аббе. Кроме метода предельного угла для измерения показателя преломления используется метод призмы, а также иммерсионный, интерференционные и некоторые другие методы.

Показатель преломления в иммерсионном методе находят при качественном сравнении исследуемого вещества с эталонными средами. Чтобы найти показатель преломления, например, каких-либо минеральных зерен или кристаллов, их последовательно рассматривают под микроскопом в жидкостях с известными показателями преломления.

Иммерсионный метод широко используется в практике минералого-петрографических исследований. Большое значение он имеет для определения состава бинарных изоморфных смесей карбонатов, сульфатов и др., при исследовании продуктов химической технологии. Этот метод позволяет определять состав совместно кристаллизующихся отдельных твердых фаз, отличать двойные соли от механической смеси солей, различать изомеры и решать другие задачи. Он очень удобен при анализе взрывчатых и ядовитых веществ, так как для анализа требуются ничтожно малые пробы вещества. Однако, несмотря на ряд бесспорных достоинств, иммерсионный метод сравнительно редко применяется в практике аналитических лабораторий.

9.3. Приборы для поляриметрических измерений. В любом приборе для поляриметрического анализа (поляриметре) есть поляризатор и анализатор, между которыми находится трубка с анализируемым рас-

твором. Если поляризатор и анализатор установлены так, что их плоскости поляризации параллельны между собой, то в отсутствие анализируемого вещества свет будет беспрепятственно проходить через оба устройства и наблюдаться в зрительную трубу. Если в отсутствие анализируемого вещества анализатор повернуть на 90°C , т.е. ориентировать так, что его плоскость поляризации будет перпендикулярна плоскости поляризатора, то, поляризованный свет через анализатор проходить не будет. Это положение «на темноту». При введении между поляризатором и анализатором оптически активного анализируемого раствора в зрительной трубе появится свет. Чтобы вновь добиться «темноты», анализатор необходимо повернуть на некоторый угол, равный углу вращения плоскости поляризации анализируемым веществом. Величина угла вращения может быть непосредственно прочитана на отчетном устройстве зрительной трубы.

В качестве поляризатора и анализатора обычно используют призму Николя (или просто николю), изготовляемую из исландского шпата (CaCO_3). Осветителем часто служит натриевая лампа.

Интересным видоизменением поляриметра является сахариметр, применяемый специально для анализа растворов сахара. В отличие от обычного поляриметра, осветителем в котором служит натриевая лампа или другой источник монохроматического света, в сахариметре для этой цели используется белый немонахроматический свет. Применение такого осветителя оказалось возможным вследствие случайного совпадения вращательной дисперсии кварца и раствора сахара. Раствор сахара вызывает правое вращение плоскости поляризации. Это вращение в сахариметрах компенсируют введением в луч света клина из левовращающего кварца. Вследствие равенства дисперсии оптического вращения кварца и раствора сахара компенсация происходит при всех длинах волн, что и позволяет использовать для освещения сахариметров белый свет. Определения на сахариметре характеризуются высокой точностью, так как толщину клина можно измерить очень точно. Клином называют устройство из двух клинообразных пластинок левовращающего кварца и плоской пластинки правовращающего. Положение клина часто калибруют в единицах концентрации, или так называемых международных сахарных градусах ($^\circ\text{S}$). Величине 100 сахарных градусов (100°S) соответствует раствор сахарозы, содержащей 26 г в 100 мл раствора при 20°C и длине трубки 2 дм.

В новейших конструкциях поляриметров и спектрополяриметров для измерения интенсивности света применяют фотоэлементы и фотоумножители, нередко соединенные с электронным записывающим потенциометром. Особую ценность они имеют для исследований в УФ участке спектра, не доступном для визуальных наблюдений.

9.4. Рефрактометрические и поляриметрические методики анализа. *Рефрактометрические.* Разработаны многочисленные методики определения составных частей в двухкомпонентных растворах (водные растворы спиртов, сахара, глицерина, кислот, солей и т.д.). Чем больше разность показателей преломления компонентов, тем более высокой будет точность анализа. Показатели преломления многих технически важных смесей сведены в специальные таблицы, облегчающие проведение рефрактометрического анализа.

Анализ тройных систем значительно сложнее, так как наряду с измерением показателя преломления обычно приходится определять еще какое-либо свойство системы (плотность, вязкость и т.д.) Большое распространение получил рефрактоденсиметрический метод, основанный на измерении показателя преломления и плотности. При анализе по этому методу строится треугольная диаграмма составов, на которую по экспериментальным данным для стандартных растворов наносится сетка изорефракта (линий одинакового показателя преломления) и изоденса (линий одинаковой плотности). По измеренным значениям показателя преломления и плотности анализируемого раствора на треугольнике составов находят точку, соответствующую этим величинам. Координаты этой точки прямо указывают на состав анализируемого раствора.

Менее трудоемки такие методы анализа тройных систем, как дисперсиометрический и метод извлечения, основанные на использовании только рефрактометрических измерений. В дисперсиометрическом методе измеряют показатель преломления при двух длинах волн и на треугольнике составов наносят сетку из изорефракта и линий одинаковой дисперсии. Дальнейшие операции не отличаются от приемов рефрактоденсиметрического метода.

При работе по методу извлечения определяют показатель преломления тройной системы и один из компонентов количественно удаляют подходящим реагентом. Оставшуюся двойную смесь можно проанализировать обычным методом градуировочного графика и да-

лее по треугольной диаграмме установить состав исходного тройного раствора.

Определение всех компонентов в смеси более сложных, чем тройные, рефрактометрически невозможно. Однако вовсе не редкостью является определение в таких смесях одного-двух компонентов.

Поляриметрические. Основу количественных поляриметрических методик составляет уравнение $\alpha = \alpha_{уд}lc$, связывающее угол вращения плоскости поляризации с концентрацией раствора. Наиболее часто в практике используется метод градуировочного графика в координатах угол вращения α , концентрация c . Смесь оптически активных веществ может быть проанализирована спектрополяриметрическим методом, т.е. изменением угла вращения при разных длинах волн. Методика этого анализа очень близка к методике спектрофотометрического определения смеси двух окрашенных веществ. Расчетные формулы сохраняют свою применимость и в спектрополяриметрическом методе, если молярные коэффициенты поглощения заменить удельными вращениями, учесть длину трубки и переход к другой концентрационной шкале. Точность анализа возрастает, если одно из анализируемых соединений (а еще лучше оба) в исследуемой области спектра имеют длину волны нулевого вращения, так как при этой длине волны угол вращения будет определяться концентрацией только второго компонента.

Спектрополяриметрические измерения дают ценную информацию также о структуре и других свойствах органических и координационных соединений.

9.5. Практическое применение. Рефрактометрический метод анализа применяют в технологическом контроле в пищевой промышленности, в клинических медицинских исследованиях, при анализе кондитерских изделий, молока, масла, различных жиров и т.д. Нередко показатель преломления включается в ГОСТ как характеристика качества вещества (например, стирола). Содержание сахара, жиров, белка и т.п. измеряют также поляриметрическим методом. Этот же метод используют в фармацевтических производствах при анализе лекарственных препаратов (например, пенициллина) и парфюмерии.

Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе поляриметрического метода анализа?

2. В чем заключается рефрактометрический анализ?
3. Назовите известные вам физические поля.

Практическое применение: начертите схему устройства поляриметра-глюкозиметра.

Лекция №10

НЕФЕЛОМЕТРИЯ И ТУРБИДИМЕТРИЯ

План

- 10.1. Теоретические основы.
- 10.2. Приборы для нефелометрических и турбидиметрических определений.
- 10.3. Практическое применение.
- 10.4. Общая характеристика методов.

Нефелометрический и турбидиметрический методы применяют для анализа суспензий, эмульсий, различных взвесей и других мутных сред. Интенсивность пучка света, проходящего через такую среду, уменьшается за счет рассеивания и других процессов взаимодействия света с взвешенными частицами. Фотометрическое исследование оптически неоднородных мутных жидкостей, состоящих из раствора (дисперсионной среды), в котором взвешены мельчайшие твердые частицы (дисперсионная фаза), можно выполнять двумя методами – нефелометрии и турбидиметрии.

10.1. Теоретические основы. Нефелометрия. Метод основан на использовании зависимости между интенсивностью света, рассеиваемого частицами дисперсной системы, и числом этих частиц. При прохождении светового потока через светорассеивающую среду частицы этой среды рассеивают свет в различных направлениях с той же длиной волны, что и длина волны падающего светового потока. Если размеры R светорассеивающих частиц меньше длины волны λ рассеиваемого света ($R < 0,1\lambda$), то такое светорассеивание называют *рэлеевским рассеянием* (в отличие от комбинационного рассеяния света, когда длины волн падающего и рассеянного излучения неодинаковы, или от эффекта Тиндаля, когда свет той же длины волны рассеивается более крупными частицами, чем при рэлеевском рассеянии света).

В нефелометрии интенсивность рассеянного света наблюдают (измеряют) в направлении, либо перпендикулярном, либо под каким-то уг-

лом по отношению к направлению падающего светового потока. Обычно наблюдения и измерения ведут в направлении, перпендикулярном к направлению распространения падающего света.

Интенсивность рэлеевского рассеяния света зависит от природы рассеивающей среды, размеров частиц и их числа, показателей светопреломления частиц и среды, длины волны и интенсивности падающего света, угла рассеивания. При размерах частиц, существенно меньше длины волны падающего света, интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны и описывается уравнением Рэля:

$$I = I_0 \frac{FV^2(1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 R^2} N, \quad (1)$$

где I и I_0 – соответственно интенсивность рассеянного и падающего света с длиной волны λ ; F – функция, зависящая от показателей преломления частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды; V – объем частицы, принимаемой за сферическую; θ – угол между направлениями падающего и рассеянного света; N – общее число частиц в рассеивающей среде; R – расстояние от рассеивающей частицы до приемника рассеянного излучения (до наблюдателя).

Если нефелометрические измерения проводить в условиях, когда величины F , V , θ , λ и R остаются постоянными, то тогда уравнение (1) можно представить в виде:

$$I = I_0 \cdot k \cdot N, \quad (2)$$

где коэффициент пропорциональности k определяется эмпирически. В таком случае в соответствии с формулой (2) интенсивность рассеянного света пропорциональна числу рассеивающих частиц N , а при постоянном объеме рассеивающей среды – их концентрации. Соотношение (2) и лежит в основе нефелометрических определений.

Измерения проводят с использованием специальных приборов – нефелометров или же флуориметров.

Концентрацию определяемого вещества находят либо методом градуировочного графика, построенного на основании измерения интенсивности рассеяния эталонных проб с точно известной концентрацией определяемого вещества, либо с использованием стандарта. В последнем случае измеряют отношение интенсивностей светорассеяния стандартного образца с точно известной концентрацией определяемого вещества и анализируемой пробы:

$$I_s = I_0 \cdot k \cdot N_s, \quad I_x = I_0 \cdot k \cdot N_x, \quad I_x / I_s = N_x / N_s,$$

где символы «s» и «x» относятся к стандартному и анализируемому образцам соответственно.

При одинаковом объеме проб стандартного и анализируемого образцов отношение чисел рассеивающих частиц N_x / N_s равно отношению их концентраций c_x и c_s :

$$\frac{I_x}{I_s} = \frac{N_x}{N_s} = \frac{c_x}{c_s}.$$

Отсюда:

$$c_x = \frac{I_x}{I_s} c_s$$

Найдя c_x и измерив отношение интенсивностей I_x / I_s , можно рассчитать концентрацию c_x определяемого вещества в анализируемом образце.

Турбидиметрия. Метод основан на использовании зависимости между ослаблением интенсивности светового потока, проходящего через светорассеивающую среду, за счет рассеивания света частицами этой среды, и их концентрацией. При турбидиметрических измерениях через светорассеивающую среду пропускают световой поток с интенсивностью I_0 , измеряют его интенсивность I после прохождения им светорассеивающей среды. При наличии частиц, рассеивающих свет (рэлеевское рассеяние), очевидно, что $I < I_0$. В таком случае справедливо соотношение:

$$S = \lg \frac{I_0}{I} = kcl = \tau, \quad (3)$$

аналогичное соотношению для основного закона светопоглощения. В выражении (3) величину S , играющую роль оптической плотности, иногда называют мутностью; k – коэффициент пропорциональности, зависящий от размера рассеивающих частиц, длины волны падающего (рассеиваемого) света, коэффициентов светопреломления частиц и среды; c – концентрация светорассеивающих частиц; l – толщина рассеивающего слоя; $\tau = kc$ – коэффициент мутности, иногда называемый также мутностью.

Уравнение (3) предполагает, что соблюдается формула Рэля и размер частиц меньше длины волны падающего света ($R \leq 0,1\lambda$).

Для измерения мутности S используют обычные фотоэлектроколориметры, а также специальные приборы – турбидиметры.

10.2. Приборы для нефелометрических и турбидиметрических определений. Пучок света интенсивностью I_0 от электрической лампы накаливания падает на кювету с анализируемой суспензией или эмульсией и частично рассеивается взвешенными частицами. Интен-

сивность рассеянного света равна I , интенсивность света, прошедшего через кювету, I_t . Рассеянный свет наблюдается обычно под прямым углом к направлению падающего света. Интенсивность рассеянного света и света, прошедшего через анализируемую смесь, может быть измерена с помощью фотоэлементов или визуально. В выпускаемом промышленностью нефелометре НФМ интенсивность рассеянного света измеряется визуально. Для измерения интенсивности света, прошедшего через взвесь, успешно используются фотоэлектроколориметры. Количественные определения обычно проводятся методом градуировочного графика. В случае нефелометрических измерений график строится в координатах $I/I_0 - c$, а при турбидиметрических определениях – в координатах $A - c$. Известны также методики турбидиметрического титрования, основанные на реакциях образования осадков малорастворимых соединений. При титровании, например, магния фосфатом оптическая плотность в ходе титрования возрастает, так как увеличивается концентрация взвешенных частиц фосфата магния, а по достижении точки эквивалентности остается постоянной.

Основным достоинством нефелометрических и турбидиметрических методов является их высокая чувствительность, что особенно ценно по отношению к элементам или ионам, для которых отсутствуют цветные реакции и не разработаны колориметрические методы. В практике широко применяют нефелометрическое определение хлорида и сульфата в природных водах и аналогичных объектах. По точности турбидиметрия и нефелометрия уступают фотометрическим методам, что связано, главным образом, с трудностями получения суспензий, обладающих одинаковыми размерами частиц, стабильностью во времени и т.д. К обычным сравнительно небольшим погрешностям фотометрического определения добавляются ошибки, связанные с недостаточной воспроизводимостью химико-аналитических свойств суспензий. Ошибки определения концентраций нефелометрическим методом составляют 2...5%, турбидиметрическим методом – 5%.

10.3. Практическое применение. Нефелометрию и турбидиметрию используют в анализе взвесей, эмульсий, суспензий, коллоидных растворов и т.п. гетерогенных систем. Нередко такие системы получают специально для определения ионов (обычно анионов), не образующих окрашенных соединений. Например, нефелометрически можно определять сульфаты в водных суспензиях сульфата бария, хлориды в

водных суспензиях хлорида серебра. Для стабилизации суспензий в них вводят добавки желатина.

10.4. Общая характеристика методов. Рассмотренные методы успешно применяются в анализе многих систем, имеющих большое практическое значение, и часто позволяют получать информацию о составе анализируемого вещества наиболее простым и быстрым путем. Однако методы используются, главным образом, для решения специфических задач, поэтому они уступают более универсальным и распространенным.

Контрольные вопросы

1. На каких свойствах основаны методы нефелометрии и турбидиметрии?
2. Как меняется спектр поглощения вещества при изменении агрегатного вещества?
3. Чем определяется выбор оптического прибора и длины кюветы для измерения концентрации вещества?

Лекция № 11

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

План

- 11.1. Теоретические основы.
- 11.2. Установка для измерения потенциала в потенциометрии.
- 11.3. Прямая потенциометрия.
- 11.4. Потенциометрическое титрование.
- 11.5. Практическое применение.
- 11.6. Общая характеристика метода.

11.1. Теоретические основы. Потенциометрический анализ – один из основных методов физико-химического анализа, основанный на измерении потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор, или, иначе говоря, на определении концентрации иона по величине электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента:

$$E = E_1 - E_2,$$

где E – электродвижущая сила; E_1 и E_2 – потенциалы электродов исследуемой цепи.

Потенциал электрода E связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}},$$

где E^0 – стандартный потенциал редокс-системы; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,312 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль; n – число электронов, принимающих участие в электродной реакции; a_{ox} и a_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; $[ox]$ и $[red]$ – их молярные концентрации; γ_{ox} и γ_{red} – коэффициенты активности.

$E = E^0$ при $a_{ox} = a_{red} = 1$, при чем имеется в виду гипотетический стандартный 1 М раствор, в котором коэффициент активности каждого растворенного вещества равен 1, а чистые вещества находятся в наиболее устойчивом физическом состоянии при данной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Потенциометрические методы анализа подразделяют на прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. Методы прямой потенциометрии основаны на прямом применении уравнения Нернста для нахождения активности или концентрации участника электродной реакции по экспериментально измеренной ЭДС цепи или потенциалу соответствующего электрода. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) потенциала вблизи точки эквивалентности.

11.2. Установка для измерения потенциала в потенциометрии.

Для проведения потенциометрического анализа используют устройства – потенциометры. Такие приборы также называют рН-метрами или ионаметрами, так как они предназначены для измерения потенциалов ячеек, содержащих рН-чувствительный стеклянный электрод с высоким сопротивлением или рХ-селективные электроды аналогичных характеристик. Шкала приборов градуирована как в милливольттах, так и в единицах рН (рХ). Такие приборы удобны при измерении потенциалов ячеек с низким и высоким сопротивлением.

Измерение потенциала одного электрода невозможно, поэтому определяют ЭДС гальванического элемента. Исследуемый гальванический элемент обычно состоит из индикаторного электрода и электрода сравнения. Индикаторным называют электрод, потенциал которого зависит от концентрации (активности) определяемого иона. Потенциал электрода сравнения должен оставаться постоянным независимо от протекания каких-либо реакций в анализируемом растворе.

В потенциометрии используют электроды следующих типов: электроды первого рода, второго рода, окислительно-восстановительные и мембранные.

Электроды первого рода – это электроды, обратимые по катиону, общему с материалом электрода. Различают три разновидности электродов первого рода.

- ✓ Металл М, погруженный в раствор соли того же металла. На поверхности таких электродов протекает обратимая реакция: $M^{n+} + ne = M$.

Реальный потенциал такого электрода первого рода зависит от активности $a(M^{n+})$ катионов металла и описывается уравнениями.

В общем случае для любой температуры:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a(M^{n+}).$$

Для комнатной температуры: $E = E^0 + \frac{0.059}{n} \ln a(M^{n+})$.

При малых концентрация $c(M^{n+})$, когда активность $a(M^{n+})$ катионов металла приблизительно равна их концентрации:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c(M^{n+}).$$

Для комнатной температуры: $E = E^0 + \frac{0.059}{n} \ln c(M^{n+})$.

- ✓ Газовые электроды, например, водородный электрод, в том числе и стандартный водородный электрод. Потенциал обратимо работающего газового водородного электрода определяется активностью ионов водорода, т.е. величиной рН раствора, и при комнатной температуре равен:

$$E = E^0 + 0,059 \ln a(H_3O^+) = 0,059 \ln a(H_3O) = -0,059 \text{ рН},$$

поскольку для водородного электрода стандартный потенциал принимается равным нулю ($E^0=0$), а в соответствии с электродной реакцией $H^+ + e = H$ число электронов, участвующих в этой реакции, равно единице: $n=1$.

- ✓ Амальгамные электроды, представляющие собой амальгаму металла, погруженную в раствор, содержащий катионы того же металла. Потенциал таких электродов первого рода зависит от активности $a(M^{n+})$ катионов металла в растворе и активности $a(M^{n+})$ металла в амальгаме: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(M^{n+})}{a(M)}$.

Амальгамные электроды обладают высокой обратимостью.

Электроды второго рода обратимы по аниону. Различают следующие виды электродов второго рода.

- ✓ Металл, поверхность которого покрыта малорастворимой солью этого же металла, погруженный в раствор, содержащий анионы, входящие в состав этой малорастворимой соли. Примером могут служить хлорсеребряный электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}$, KCl или каломельный электрод $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl . Хлорсеребряный электрод состоит из серебряной проволоки, покрытой малорастворимой в воде солью AgCl , погруженной в водный раствор хлорида калия. На хлорсеребряном электроде протекает обратимая реакция $\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

Каломельный электрод состоит из металлической ртути, покрытой пастой малорастворимого хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 – каломели, контактирующей с водным раствором хлорида калия. На каломельном электроде протекает обратимая реакция $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Hg} + \text{Cl}^-$.

Реальный потенциал электродов второго рода зависит от активности анионов и для обратимо работающего электрода, на котором протекает реакция

$\text{MA} + ne = \text{M} + \text{A}^{n-}$, описывается уравнениями Нернста.

В общем случае при любой приемлемой температуре:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a(\text{A}^{n-}).$$

Для комнатной температуры: $E = E^0 - \frac{0,059}{n} \ln a(\text{A}^{n-})$.

Для условий, в которых активность анионов приблизительно равна их концентрации $c(\text{A}^{n-})$:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln c(\text{A}^{n-}),$$

Для комнатной температуры: $E = E^0 - \frac{0,059}{n} \ln c(\text{A}^{n-})$.

Так, например, реальные потенциалы E_1 и E_2 соответственно хлорсеребряного и каломельного электродов при комнатной температуре можно представить в виде:

$$E_1 = E_1^0 - 0,059 \ln a(\text{Cl}^-),$$

$$E_2 = E_2^0 - 0,059 \ln a(\text{Cl}^-).$$

В последнем случае в электродной реакции участвуют два электрона ($n=2$) и образуются также два хлоридиона, поэтому множитель при логарифме равен также 0,059.

Электроды второго рода рассмотренного вида обладают высокой обратимостью и стабильны в работе, поэтому их часто используют в качестве электродов сравнения, способных устойчиво поддерживать постоянное значение потенциала.

- ✓ Газовые электроды второго рода, например, хлорный электрод $Pt, Cl_2 | KCl$. Газовые электроды второго рода в количественном потенциометрическом анализе применяются редко.

Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного материала (платина, золото, вольфрам, титан, графит и др.), погруженного в раствор, содержащий окисленную Ox и восстановительную Red формы данного вещества. Существует две разновидности окислительно-восстановительных электродов:

- ✓ электроды, потенциал которых не зависит от активности ионов водорода, например, $Pt | FeCl_3, FeCl_2$, $Pt | K_3[Fe(CN)_6], K_4[Fe(CN)_6]$ и т.д.;
- ✓ электроды, потенциал которых зависит от активности ионов водорода, например хингидронный электрод.

На окислительно-восстановительном электроде, потенциал которого не зависит от активности ионов водорода, протекает обратимая реакция: $Ox + ne = Red$.

Реальный потенциал такого окислительно-восстановительного электрода зависит от активности окислительной и восстановительной форм данного вещества и для обратимо работающего электрода описывается, в зависимости от условий (по аналогии с вышерассмотренными потенциалами), уравнениями Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(Ox)}{a(Re d)},$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{a(Ox)}{a(Re d)},$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(Ox)}{c(Re d)},$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{c(Ox)}{c(Re d)}.$$

Если в электродной реакции участвуют ионы водорода, то их активность (концентрацию) учитывают в соответствующих уравнениях Нернста для каждого конкретного случая.

Мембранные, или ионоселективные, электроды – электроды обратимые по тем или иным ионам (катионам или анионам), сорбируемым твердой или жидкой мембраной. Реальный потенциал таких электродов зависит от активности тех ионов в растворе, которые сорбируются мембраной.

Мембранные электроды с твердой мембраной содержат очень тонкую мембрану, по обе стороны которой находятся разные растворы, содержащие одни и те же определяемые ионы, но с неодинаковой концентрацией: раствор (стандартный) с точно известной концентрацией определяемых ионов и анализируемый раствор с неизвестной концентрацией определяемых ионов. Вследствие различной концентрации ионов в обоих растворах ионы на разных сторонах мембраны сорбируются в неодинаковых количествах, неодинаков и возникающий при сорбции ионов электрический заряд на разных сторонах мембраны. Как результат возникает мембранная разность потенциалов.

11.3. Прямая потенциометрия. Во всех приемах прямой потенциометрии используется зависимость потенциала индикаторного (обычно ионоселективного) электрода от активности или концентрации определяемого вещества. Определение концентрации вещества в прямой потенциометрии проводят обычно методом градуировочного графика, методом добавок и методом концентрационного элемента.

Метод градуировочного графика. Готовят серию из пяти-семи эталонных растворов с известным содержанием определяемого вещества. Концентрация определяемого вещества и ионная сила в эталонных растворах не должны сильно отличаться от концентрации и ионной силы анализируемого раствора: в этих условиях уменьшаются ошибки определения. Ионную силу всех растворов поддерживают постоянной введением индифферентного электролита. Эталонные растворы последовательно вносят в электрохимическую (потенциометрическую) ячейку. Обычно эта ячейка представляет собой стеклянный химический стакан, в который помещают индикаторный электрод и электрод сравнения.

Измеряют ЭДС эталонных растворов, тщательно промывая дистиллированной водой электроды и стакан перед заполнением ячейки каждым эталонным раствором. По полученным данным строят градуировочный график в координатах ЭДС- $\lg c$, где c – концентрация определяемого вещества в эталонном растворе. Обычно такой график представляет собой прямую линию.

Затем в электрохимическую ячейку вносят (после промывания ячейки дистиллированной водой) анализируемый раствор и измеряют ЭДС ячейки. По градуировочному графику находят $\lg c(X)$, где $c(X)$ – концентрация определяемого вещества в анализируемом растворе.

Метод добавок. Для применения этого метода необходимо достаточно точно знать электродную функцию по отношению к определяемому иону. Обычно ее находят заранее по стандартным растворам. При осуществлении метода добавок сначала измеряют ЭДС цепи с анализируемым раствором (E_x), затем добавляют к нему определенный объем стандартного раствора и снова измеряют ЭДС.

До добавления стандартного раствора ЭДС цепи равна:

$$E_x = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln c_x \gamma_x + E_D,$$

где c_x – концентрация исследуемого раствора, γ_x – коэффициенты активности определяемого иона в исследуемом растворе, E_D – диффузионный потенциал.

После добавления $E_{x+cm} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_x + \Delta c) \gamma_x + E_D,$

где Δc – прирост концентрации определяемого иона за счет введения стандартного раствора.

Разность этих ЭДС равна $E_{x+cm} - E_x = \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_x + \Delta c}{c_x} = k \lg \frac{c_x + \Delta c}{c_x}$, где k – коэффициент пропорциональности.

Введение добавки стандартного раствора практически не изменило ионной силы раствора, поэтому γ_x и E_D остались теми же и при вычитании сократились.

Из этого уравнения получаем концентрацию определяемого иона:

$$c_x = \frac{\Delta c}{10^{\Delta E/k-1}}.$$

Метод добавок автоматически учитывает влияние третьих компонентов и позволяет находить концентрацию очень разбавленных растворов.

Метод концентрационного элемента. Идея метода заключается в том, что составляют концентрационный элемент с двумя одинаковыми индикаторными электродами и помещают один из них в раствор с известной концентрацией определяемого иона, а другой – в анализируемый раствор. ЭДС такого элемента будет равна

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{cm} \gamma_{cm}}{c_x \gamma_x} + E_D,$$

где c_{cm} – концентрация исследуемого раствора; γ_{cm} – коэффициенты активности определяемого иона в исследуемом растворе

Если состав и ионная сила обоих растворов примерно одинаковы за счет одного и того же фонового электролита, то диффузионный потенциал становится пренебрежительно малым, а коэффициенты γ_x и γ_{cm} примерно одинаковыми. Тогда это уравнение принимает вид

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{cm}}{c_x}.$$

При $E=0$, очевидно, $c_{cm} = c_x$, так как при этом $\ln \frac{c_{cm}}{c_x} = 0$. Выполнить условие $E=0$ можно разбавлением стандартного раствора раствором фонового электролита или добавлением более концентрированного раствора.

Вместо экспериментального выравнивания концентраций можно добавить несколько порций разбавителя или стандартного раствора в заведомом избытке и после каждого добавления измерить ЭДС. Таким образом, можно получить значение ЭДС до и после $E=0$. По этим данным строят кривую линейного титрования в координатах $E - \lg c_{cm}$ и находят точку ее пересечения с осью абсцисс, которая и соответствует равенству $c_{cm}=c_x$, так как в этой точке $E=0$. Таким методом определяют фторид-ион, ион серебра и другие, для которых сконструированы ионоселективные электроды.

К преимуществам прямой потенциометрии относится то, что при определении концентрация анализируемого раствора не изменяется, имеется возможность работать с малыми объемами разбавленных растворов, определения легко поддаются автоматизации.

11.4. Потенциометрическое титрование. Потенциометрическое титрование основано на определении точки эквивалентности по результатам потенциометрических измерений. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала индикаторного электрода. Это наблюдается, конечно, лишь тогда, когда хотя бы один из участников реакции титрования является участником электродного процесса. Так, например, титрование по методу кислотно-основного взаимодействия может быть выполнено со стеклянным электродом, определение хлорида – с хлорсеребряным и т.д. Так же, как и в других титриметрических методах, реакции потенциометрического титрования должны протекать строго стехиометрически, иметь высокую скорость и идти до конца.

Для потенциометрического титрования собирают цепь из индикаторного электрода в анализируемом растворе и электрода сравнения. В качестве электродов сравнения чаще всего применяют каломельный или хлорсеребряный.

Виды потенциометрического титрования. *Кислотно-основное титрование.* В кислотно-основном титровании в качестве индикаторного обычно используют стеклянный электрод, как правило, входящий в комплект серийно выпускаемых промышленностью рН-метров. Потенциометрический метод позволяет провести количественное определение компонентов в смеси кислот, если константы диссоциации различаются не менее чем на три порядка. Например, при титровании смеси, содержащей соляную и уксусную кислоты, на кривой титрования обнаруживается два скачка. Первый свидетельствует об окончании титрования HCl, второй скачок наблюдается при оттитровании уксусной кислоты. Также несколько скачков имеют кривые титрования многоосновных кислот, константы диссоциации которых существенно различаются (хромовая, фосфорная и др.)

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, определение содержания соляной и монохлоруксусной кислот в смеси титрованием водного раствора является сложной задачей в связи с трудностью обнаружения двух скачков титрования. При титровании в ацетоне оба скачка выражены достаточно четко и содержание каждой кислоты в смеси может быть рассчитано.

Комплексонометрическое титрование. Титрование катионов комплексоном (III) (ЭДТА) можно проводить с использованием в качестве индикаторного электрода соответствующего металла: титрование солей меди с медным электродом, солей цинка – с цинковым и т.д. или подходящего ионоселективного электрода. Однако многие металлические индикаторные электроды необратимы, а число ионоселективных электродов невелико.

Для комплексонометрических титрований может быть использован универсальный электрод $\text{Hg}|\text{HgY}^{2-}$ или $\text{Au}(\text{Hg})|\text{HgY}^{2-}$, где $\text{Au}(\text{Hg})$ – амальгамированное золото, HgY^{2-} – комплекс ртути с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Титрование по методу осаждения. Индикаторными электродами в методах потенциометрического титрования, использующих реакции осаждения, служат металлические или мембранные электроды, чувствительные к определяемому иону или иону-осадителю. Практи-

чески по методу осаждения могут быть определены катионы серебра, ртути, цинка, свинца, анионы хлора, брома, йода и некоторые другие. Смесь галогенидов, например, I^- и Cl^- , может быть оттитрована без разделения нитратом серебра. Серебряный электрод позволяет фиксировать два скачка в ходе титрования. Первый скачок свидетельствует об оттитровании иодид-иона и может быть использован для расчета содержания этого иона, второй скачок относится к окончанию осаждения хлорид-иона. По второму скачку можно рассчитать суммарное содержание галогенидов или концентрацию хлорид-иона, если концентрация иодид-иона будет известна из данных по титровании до первого скачка.

Окислительно-восстановительное титрование. Кривые окислительно-восстановительного титрования могут быть построены в координатах или $pM-V$ (титранта), или $E-V$ (титранта), если $pM = -\lg[M]$ ($[M]$ – концентрация участника реакции, E – потенциал системы, V (титранта) – объем титранта). Кривые титрования первого типа представляют практический интерес, когда имеется индикаторный электрод, чувствительный к M . Кривые второго типа имеют более общее значение, так как любое окислительно-восстановительное титрование может быть проведено по измерению E с использованием индикаторного электрода из благородного металла, чаще всего платины.

К несомненным достоинствам потенциометрического титрования относится отсутствие субъективных ошибок, связанных с наблюдением за изменением окраски индикатора. Потенциометрически можно титровать и мутные, и окрашенные растворы, т.е. можно решить задачу, невыполнимую для визуальных титриметрических методов. Процесс потенциометрического титрования можно автоматизировать. Приборостроительная промышленность выпускает различные виды автоматических титраторов для проведения серийных потенциометрических титрований.

11.5. Практическое применение. Большое практическое значение имеют потенциометрические определения pH раствора со стеклянными и другими электродами, а также прямые потенциометрические определения концентрации (активности) других ионов с помощью ионоселективных электродов. Сконструированные ионоселективные электроды на ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Ag^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , F^- , S^{2-} , NO_3^- и др. успешно применяют в анализе различных технологических растворов, объектов окружающей среды и т.д. Потенциометрические датчи-

ки на основе ионоселективных электродов позволяют следить за ходом технологического процесса.

Во многих областях находит практическое применение кальциевый ионоселективный электрод. Помимо традиционного анализа воды, различных растворов и т.д. большое практическое значение кальциевый электрод имеет в медико-биологических исследованиях, клинической медицине и т.д., поскольку концентрация (активность) ионов кальция влияет на многие процессы жизнедеятельности и физиологические процессы (нервная деятельность, функция ферментов и т.д.) Известен мембранный ионоселективный электрод, позволяющий определять жесткость воды, так как он имеет примерно одинаковую чувствительность на оба иона (кальций, магний).

Другой важной областью применения потенциометрических методов является потенциометрическое титрование кислот, оснований, солей и других веществ, где также эффективно используют ионоселективные электроды. Потенциометрические методы успешно применяют в анализе мутных и окрашенных растворов и в анализе на основе смешанных и неводных растворителей.

11.6. Общая характеристика метода. Основными достоинствами потенциометрического метода являются его высокая точность, высокая чувствительность и возможность проводить титрование в более разбавленных растворах, чем это позволяют визуальные индикаторные методы. Необходимо отметить также возможности определения этим методом нескольких веществ в одном растворе без предварительного разделения и титрования в мутных и окрашенных средах. Значительно расширяется область практического применения потенциометрического титрования при использовании неводных растворителей. Они позволяют, например, найти содержание компонентов, которые в водном растворе отдельно не титруются, провести анализ веществ, не растворимых или разлагающихся в воде и т.д. Немаловажным достоинством потенциометрии является также возможность автоматизировать процесс титрования. Промышленность выпускает несколько типов автотитраторов, использующих потенциометрические датчики.

К недостаткам потенциометрического титрования можно отнести не всегда быстрое установление потенциала после добавления титранта и необходимость во многих случаях делать при титровании большое число отсчетов.

Контрольные вопросы

1. Что представляют собой электроды I и II рода? Приведите примеры.
2. Что отличает металлические индикаторные электроды от мембранных?
3. На каком принципе основана работа стеклянного электрода?
4. Какие достоинства и недостатки есть у потенциометрических методов?

Практическое задание: начертите схемы электродов с описанием входящих в них элементов.

Лекция № 12

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

План

- 12.1. Теоретические основы.
- 12.2. Прямая кондуктометрия.
- 12.3. Кондуктометрическое титрование.
- 12.4. Высокочастотное титрование.
- 12.5. Практическое применение.
- 12.6. Общая характеристика метода.

12.1. Теоретические основы. Кондуктометрический анализ (кондуктометрия) основан на использовании зависимости между электрической проводимостью растворов электролитов и их концентрацией.

Электрической проводимостью называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Единицей электрической проводимости является проводимость проводника сопротивлением 1 Ом. В СИ эта единица получила название сименс (См).

Об электропроводности растворов электролитов – проводников второго рода – судят на основании измерения их электрического сопротивления в электрохимической ячейке, которая представляет собой стеклянный сосуд (стакан) с двумя впаянными в него электродами, между которыми и находится испытуемый раствор электролита. Через ячейку пропускают переменный электрический ток. Электроды чаще всего изготавливают из металлической пластины, которую для увеличения поверхности электродов покрывают слоем губчатой пла-

тины путем электрохимического осаждения из растворов платиновых соединений (электроды из платинированной платины).

Во избежание осложнений, связанных с процессами электролиза и поляризации электродов, кондуктометрические измерения проводят в переменном электрическом токе.

Электрическая проводимость раствора выражается в единицах или *удельной*, или *эквивалентной электрической проводимости*. Удельная электрическая проводимость χ измеряется в См/м и представляет собой электрическую проводимость 1 м³ раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 м² каждый при расстоянии между ними 1 м. Более удобной единицей объема для практического использования в лаборатории является дольная единица измерения, такая, как кубический сантиметр (см³). Тогда удельная электрическая проводимость будет измеряться в См/см и представлять собой электрическую проводимость столба жидкости длиной 1 см и поперечным сечением 1 см².

В разбавленных растворах удельная электрическая проводимость с увеличением концентрации растет, при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем уменьшается. Возрастание электрической проводимости с ростом концентрации в растворах умеренно высоких концентраций происходит вследствие увеличения числа ионов с концентрацией. Однако в концентрированных растворах возрастают силы межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего происходит образование межмолекулярных ассоциатов или ионных пар, увеличивается вязкость раствора и появляются другие эффекты, снижающие скорость движения ионов и вызывающие уменьшение электрической проводимости.

Кроме удельной электропроводности в кондуктометрии используют эквивалентную электрическую проводимость λ .

Эквивалентной электрической проводимостью называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является См·см²/моль экв.

Таким образом, если удельная электропроводность характеризует электрическую проводимость единичного объема раствора электролита, в котором содержание электролита может быть различным, то эквивалентная электропроводность характеризует электрическую

проводимость раствора, содержащего один эквивалент электролита, причем объем раствора может быть различным.

Удельная и эквивалентная проводимость взаимосвязаны соотношением:

$$\lambda = 1000\chi/c, \quad (1)$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль/л.

В области сравнительно невысоких концентраций эквивалентная электрическая проводимость электролитов обычно растет с уменьшением концентрации раствора и повышением температуры.

У полностью диссоциированных (так называемых сильных) электролитов в области разбавленных растворов (0,001 М и меньше) концентрационная зависимость проводимости выражается уравнением:

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c},$$

где λ_0 – предельная эквивалентная электрическая проводимость сильного электролита при бесконечном разведении; a – константа.

С уменьшением концентрации электролита эквивалентная электропроводимость возрастает и в области бесконечно больших разбавлений стремится к предельному значению λ_0 , характеризующему электропроводимость гипотетического бесконечно разбавленного раствора.

Уменьшение эквивалентной электрической проводимости теория Дебая-Онзагера объясняют эффектами электрофоретического и релаксационного торможения. Оба эффекта связаны с существованием вокруг иона ионной атмосферы из противоположно заряженных ионов. Электрофоретический эффект вызывается тем, что центральный ион под действием электрического поля движется в одном направлении, а ионная атмосфера, имеющая противоположный заряд, – в противоположном и тормозит движение иона. Релаксационное торможение обусловлено процессами разрушения и формирования ионной атмосферы при движении иона.

Концентрационная зависимость электрической проводимости слабых электролитов имеет более сложный характер, чем у сильных электролитов. Это объясняется тем, что на электропроводимость слабых электролитов влияют не только электрофоретический и релаксационный эффекты, но и увеличение степени диссоциации электролита с разбавлением раствора, вызывающее в области разбавленных растворов более быстрое увеличение электропроводимости. Данные

по электропроводимости растворов слабых электролитов часто используются для расчета констант диссоциации.

Электролит в поле тока высокой частоты. Токи, имеющие частоту порядка мегагерц и десятков мегагерц, называют токами высокой частоты. При таких частотах в растворе начинают играть роль эффекты молекулярной, или деформационной, и ориентационной поляризации.

Под действием электрического поля электроны любой молекулы будут оттягиваться в сторону положительного электрода, а ядра – в сторону отрицательного. Это явление получило название молекулярной, или деформационной, поляризации. Полярные молекулы в электрическом поле обладают также ориентационной поляризацией, стремящейся ориентировать дипольные молекулы вдоль поля. Поляризация обоих типов вызывает кратковременный электрический ток (ток смещения). Кроме того, поляризация молекул приводит к существенному изменению диэлектрической и магнитной проницаемости раствора, что открывает новую возможность исследования свойств раствора при титровании.

12.2. Прямая потенциометрия. В прямой кондуктометрии концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют по результатам измерений удельной электропроводности этого раствора. При обработке данных измерений используют два метода: расчетный и метод градуировочного графика.

Расчетный метод. В соответствии с уравнением (1) молярная концентрация эквивалента c электролита в растворе может быть рассчитана, если известны удельная электропроводность χ и эквивалентная электропроводность λ :

$$c = 1000\chi/\lambda.$$

Удельную электропроводность определяют экспериментально на основании измерения электрического сопротивления термостатированной кондуктометрической ячейки.

Эквивалентная электропроводность раствора равна сумме подвижностей катиона λ_+ и аниона λ_- :

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-.$$

Если подвижность катиона и аниона известны, то концентрацию можно рассчитать по формуле:

$$c = \frac{1000 \chi}{\lambda_+ + \lambda_-}.$$

Так поступают при определении методом прямой кондуктометрии концентрации малорастворимого электролита в его насыщенном растворе (сульфаты кальция, бария, галогениды серебра и др.).

Метод градуировочного графика. Готовят серию эталонных растворов, каждый из которых содержит точно известную концентрацию определяемого вещества, измеряют их удельную электропроводность при постоянной температуре в термостатируемой кондуктометрической ячейке. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс концентрацию эталонных растворов, а по оси ординат – значения удельной электропроводности. В соответствии с уравнением $c = \frac{1000\chi}{\lambda_+ + \lambda_-}$ построенный график в относительно небольшом диапазоне изменения концентраций обычно представляет собой прямую линию.

В широком интервале изменения концентраций, когда подвижности катиона и аниона, входящие в это уравнение, могут заметно изменяться, наблюдаются отклонения от линейной зависимости.

Затем строго в тех же условиях измеряют удельную электропроводность $\chi(X)$ определяемого электролита в анализируемом растворе с неизвестной концентрацией $c(X)$ и по графику находят искомую величину $c(X)$.

Так определяют, например, содержание бария в баритовой воде – насыщенном растворе гидроксида бария.

12.3. Кондуктометрическое титрование. Измерения электропроводности растворов широко применяют в титриметрическом анализе для определения точки эквивалентности (кондуктометрическое титрование). В методах кондуктометрического титрования измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности графическим методом с помощью кривой в координатах $\chi - V$ (титранта). Практически в этом методе могут быть использованы такие химические реакции, в ходе которых достаточно заметно изменяется электропроводимость раствора или происходит резкое изменение (обычно возрастание) электропроводности после точки эквивалентности.

В кондуктометрическом титровании используют следующие типы реакций:

- *Реакции кислотно-основного взаимодействия.* При титровании сильной кислоты, например, HCl, сильным основа-

нием, например, раствором NaOH, в растворе в любой момент находятся ионы H^+ , Cl^- , Na^+ и OH^- , а электропроводимость раствора будет определяться их концентрациями и подвижностями. Например, кривая титрования смеси сильной и слабой кислот имеет два излома, соответствующие двум точкам эквивалентности: первая показывает объем щелочи, пошедшей на титрование сильной кислоты, а вторая дает общий объем щелочи, израсходованной на титрование обеих кислот. С увеличением константы диссоциации слабой кислоты первый излом будет становиться менее резким, а второй – более четким, и, наоборот, чем слабее кислота, тем резче будет первый излом и более закругленным второй.

- *Реакции осаждения.* Вид кривой кондуктометрического титрования по методу осаждения зависит от концентрации и подвижности ионов и растворимости образующегося соединения. Чем меньше ПР продукта реакции, тем резче выражен излом кривой титрования в точке эквивалентности. Например, титрование растворимой соли бария сульфатом происходит по уравнению реакции $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaNO}_3$. До точки эквивалентности электрическая проводимость раствора будет несколько падать, так как вместо $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 63,6$) в растворе появится эквивалентное количество NaNO_3 ($\lambda_{\text{Na}^+} = 50,1$), т.е. в растворе появятся катионы с меньшей величиной подвижности (Na^+ вместо Ba^{2+}). Первая же капля раствора Na_2SO_4 после точки эквивалентности вызовет резкое увеличение электропроводимости благодаря возрастанию концентрации электролита в растворе.
- *Реакции комплексообразования.* Для кондуктометрического титрования катионов в качестве титрантов могут быть использованы растворы различных кислот и оксикислот (щавелевой, винной, лимонной и др.), комплексонов и других лигандов. Наибольшее практическое значение имеет кондуктометрическое титрование катионов двузамещенной солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Например, при титровании Fe^{3+} раствором ЭДТА (Y^{4-}) протекает реакция $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{FeY}^- + 2\text{H}^+$, в результате которой выделяются ионы H^+ и растет электропроводимость

раствора. После точки эквивалентности электрическая проводимость раствора падает, так как выделившиеся ионы H^+ связываются анионом H_2Y^{2-} : $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = \text{H}_3\text{Y}^-$.

- *Реакции окисления-восстановления.* Окислительно-восстановительные реакции сравнительно редко используются в практике кондуктометрического титрования. Возможности кондуктометрии здесь несколько сужаются в связи с тем, что реакцию титрования нередко приходится проводить в присутствии большого количества электролитов, в сильноокислой среде и т.д. В таких растворах не всегда удается с достаточной точностью определить изменение электропроводимости, связанное с протеканием реакции титрования.

12.4. Высокочастотное титрование. Установки для высокочастотного титрования во многом отличаются от установок обычной низкочастотной кондуктометрии. Ячейка с анализируемым раствором при высокочастотном титровании помещается или между пластинами конденсатора, или внутри индукционной катушки. Соответственно этому в первом случае ячейку называют конденсаторной, или емкостной, или *C*-ячейкой, а во втором – индуктивной или *L*-ячейкой. В ячейках высокочастотного титрования электроды не соприкасаются с исследуемым раствором, что является одним из существенных достоинств метода.

12.5. Практическое применение. Прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в так называемых тонких химических или фармацевтических производствах, в технологии водоочистки и оценке загрязненности сточных вод, теплотехнике (питание котлов) и т.д. Кондуктометрические датчики с успехом применяются в автоматизированных схемах контроля производства в некоторых отраслях химической, текстильной и пищевой промышленности, гидроэлектростроительной и т.д.

Методы прямой кондуктометрии используют для контроля качества молока, различных напитков и пищевых продуктов.

Обширную область применения имеет кондуктометрическое титрование. Сильные минеральные кислоты в водном растворе титруются щелочью при больших и достаточно малых концентрациях (до 10^{-4} моль/л). Так же титруются сильные основания сильными кислотами. Легко титруются муравьиная, уксусная и другие кислоты

средней силы. Кривые кондуктометрического титрования ряда органических кислот (янтарной, адипиновой и др.) при титровании слабым основанием имеют более резко выраженный излом в точке эквивалентности, чем кривые титрования сильным основанием.

В методе высокочастотного титрования может быть использована практически любая химическая реакция: кислотно-основного взаимодействия, осаждения и т.д. в водном и неводном растворах. Кривые высокочастотного титрования имеют такой же вид, как и кривые обычного кондуктометрического титрования.

12.6. Общая характеристика метода. Кондуктометрические методы характеризуются высокой экспрессностью, простотой и доступностью измерительных приборов, удобством работы и достаточной точностью. Ценной особенностью кондуктометрических методов является возможность проведения автоматического и дистанционного анализа. Прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность 1...2%, при соблюдении специальных условий снижается она до 0,2%.

Погрешность кондуктометрического титрования без термостатирования растворов обычно оценивается величиной примерно в $\pm(2...3)\%$. Термостатирование существенно увеличивает точность метода.

Основным достоинством метода высокочастотного титрования является возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с анализируемым раствором не соприкасаются. Электроды можно поместить, например, с наружной стороны трубопровода, по которому протекает жидкость, и получать, таким образом, информацию о составе раствора в любой момент времени. Методом высокочастотного титрования с успехом могут быть проанализированы различного рода мутные растворы, взвеси, эмульсии, окрашенные растворы и т.д.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность кондуктометрического метода анализа?
2. От каких факторов зависит подвижность ионов в растворе?
3. В чем сущность высокочастотного титрования?
4. От чего зависит электропроводимость раствора?

Практическое задание: начертите блок-схему установки для определения скорости растворения минеральных удобрений в проточном режиме.

Лекция № 13

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

План

- 13.1. Теоретические основы.
- 13.2. Схема полярографической установки.
- 13.3. Прямая полярография.
- 13.4. Амперометрическое титрование.
- 13.5. Практическое применение.
- 13.6. Общая характеристика метода.

13.1. Теоретические основы. Полярографический анализ основан на использовании следующих зависимостей между электрическими параметрами полярографической ячейки, к которой прилагается внешний потенциал, и свойствами содержащегося в ней анализируемого раствора.

а) В качественном полярографическом анализе используют связь между величиной приложенного на микроэлектроде внешнего электрического потенциала, при котором наблюдается восстановление (или окисление) анализируемого вещества на микрокатоде в данных условиях, и природой восстанавливающегося (или окисляющегося) вещества.

б) В количественном полярографическом анализе используют связь между величиной диффузионного электрического тока, устанавливающегося в полярографической ячейке после достижения определенного значения приложенного на микроэлектроде электрического потенциала, и концентрацией определяемого (восстанавливающегося или окисляющегося) вещества в анализируемом растворе.

Электрические параметры – величину приложенного электрического потенциала и величину диффузионного тока – определяют при анализе получаемых поляризационных, или вольтамперных, кривых, отражающих графически зависимость электрического тока в полярографической ячейке от величины приложенного потенциала микроэлектрода. Поэтому полярографию иногда называют прямой вольт-амперметрией.

Рассмотрим электролиз в системе, где катодом служит ртутный капаящий электрод, а анодом является практически не поляризуемый каломельный электрод. Изменение внешней ЭДС в такой системе будет полностью идти на изменение потенциала катода. Если в рас-

творе нет веществ, способных восстанавливаться под действием электрического тока, сила тока I будет пропорциональна приложенному напряжению E (закон Ома):

$$I = E/R,$$

где R – сопротивление.

В присутствии веществ, способных восстанавливаться на ртутном электроде в области исследуемых напряжений, вид кривой зависимости тока от напряжения существенно изменится. По достижении потенциала восстановления ионы начнут разряжаться на ртутном катоде нередко с образованием амальгамы:



В результате этого процесса сила тока в цепи начнет возрастать и концентрация восстанавливающихся ионов у поверхности ртутной капли уменьшится. Однако за счет диффузии из массы раствора к поверхности капли доставляются новые порции ионов. Сила тока в цепи будет зависеть от скорости диффузии, которая пропорциональна разности концентраций в массе раствора и в приэлектродном слое.

Вклад других, недиффузионных механизмов поступления ионов в прикатодный слой в условиях большого избытка индифферентного фонового электролита пренебрежимо мал. Основное значение среди недиффузионных процессов имеет миграция ионов к катоду под действием электрического поля. Если не устранить вызываемый этим процессом миграционный ток, общий ток окажется неконтролируемым. Подавление миграционного тока достигается введением в раствор в достаточной концентрации так называемого индифферентного, т.е. не принимающего участия в электродной реакции, или фонового, электролита со значительно более отрицательным потенциалом выделения, чем у анализируемого иона. Катионы фонового электролита экранируют электрод, уменьшая тем самым движущую силу миграции под действием электрического поля практически до нуля.

Концентрация восстанавливающегося иона в глубине раствора постоянна, так как электролиз идет при очень небольшой силе тока (порядка 10^{-5} А), а концентрация в прикатодном слое близка к нулю. Поэтому разность концентраций, определяющая скорость диффузии при данной температуре, будет постоянна, что и приводит к постоянной скорости поступления ионов к катоду. Наступившее состояние равновесия будет характеризоваться постоянной силой тока, не изменяющейся при дальнейшем увеличении напряжения. Этот постоянный ток, контролируемый диффузией, называют диффузионным.

Вещество, разряжающееся на микрокатоде, называют деполаризатором, полярографически активным. Эти названия условны, поскольку вещество может быть полярографически неактивно при одном потенциале и полярографически активно при более высоком потенциале.

Вместо потенциала выделения на практике определяют потенциал полуволны, соответствующий половине величины диффузионного тока.

13.2. Схема полярографической установки. Принципиальная схема полярографической установки представлена на рисунке 1.

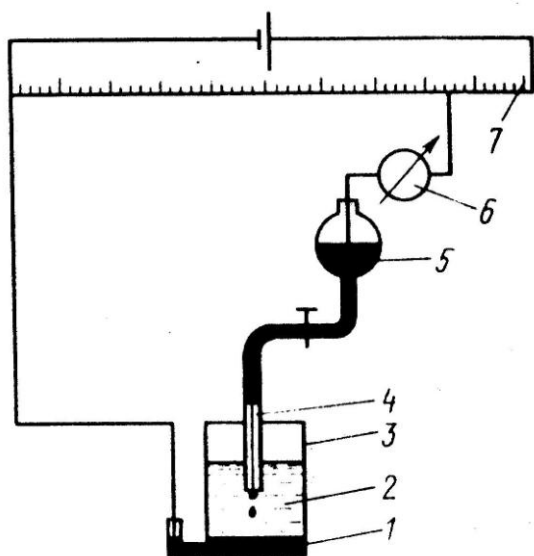


Рис. 1. Схема полярографической установки

Анализируемый раствор 2 находится в электролизере 3, на дне которого имеется слой ртути 1, являющийся анодом. Часто в качестве анода используют насыщенный каломельный электрод. Катодом служит ртутный капающий электрод 4, соединенный с резервуаром ртути 5. Внешнее напряжение, подаваемое на электроды, можно плавно менять с помощью реохорда или делителя напряжения 7 и измерять при этом гальванометром 6 силу тока, проходящего через раствор.

В вольтамперометрии с успехом применяют также твердые микроэлектроды, изготавливаемые из благородных металлов (платины, золота и др.) или графита. Основными достоинствами твердых электродов являются возможность работы в более положительной области потенциалов (до 1,3 В), чем с ртутным электродом (ртутный капающий электрод используется в области примерно от 0,3 до -2,0 В), и их нетоксичность (пары ртути, как известно, чрезвычайно ядовиты и

работа с ртутным электродом требует строгого соблюдения специальных правил безопасности).

Однако использование твердых электродов также имеет свои трудности, связанные, главным образом, с обновлением поверхности электродов. Стационарные твердые электроды не нашли широкого применения в практике из-за медленности установления предельного тока, невысокой чувствительности и других недостатков.

Значительно более широкое применение имеют вращающиеся и вибрирующие платиновые микроэлектроды, на которых устойчивая сила тока устанавливается быстро. При работе таких электродов раствор непрерывно перемешивается, благодаря чему к поверхности электрода ионы доставляются не только за счет диффузии, но и за счет механического перемешивания. Это значительно (в 10...20 раз) увеличивает предельный ток по сравнению с диффузионным. По точности методы с применением твердых электродов часто уступают методам, использующим ртутный капаящий электрод, однако применение вращающегося платинового микроэлектрода расширяет область потенциалов до 1,4 В.

Тем не менее, ртутный капаящий электрод сохраняет свое большое практическое значение, так как на твердых электродах ограничены катодные процессы из-за небольшого перенапряжения водорода на платине – из кислых растворов на платине он начинает выделяться при потенциале $-0,1$ В, а на ртути только при $-2,0$ В.

13.3. Прямая полярография. Для идентификации неизвестного вещества можно этим методом определить потенциал полуволны и, пользуясь таблицей потенциалов полуволны или полярографическим спектром, установить наиболее вероятный элемент. Однако чаще это свойство используют для выбора фонового электролита. Существуют следующие варианты полярографии: дифференциальная, инверсионная, хроноамперометрия с линейной разверткой потенциала.

Дифференциальная полярография. Для анализа смесей, содержащих ионы или вещества с близкими потенциалами полуволны, применяют методы дифференциальной полярографии, использующие кривые $\frac{dl}{dE} - E$. Получать дифференциальные полярограммы можно графическим дифференцированием обычных полярограмм или с помощью специальной электрической схемы, позволяющей непосредственно записывать дифференциальную кривую во время полярографирования.

Дифференциальная полярография имеет значительно более высокую разрешающуюся способность, позволяя определять в одном растворе ионы с близкими потенциалами полуволны.

Инверсионная вольтамперометрия. Существенное увеличение чувствительности дает инверсионная вольтамперометрия.

Идея метода инверсионной полярографии состоит в выделении определяемого элемента из очень разбавленного раствора на ртутной капле, или тонкой пленке ртути на графитовом электроде, или просто на графитовом электроде электролизом с последующим анодным растворением полученной амальгамы. Процесс накопления происходит при потенциале, соответствующем предельному току. Зависимость силы тока от напряжения при анодном растворении имеет вид характерного пика, глубина которого пропорциональна концентрации определяемого иона, а потенциал минимума определяется природой иона. Предел обнаружения в методике инверсионной вольтамперометрии на два-три порядка ниже предела обнаружения в обычных полярографических методиках. Чем больше продолжительность накопительного электролиза, тем больше количество металла перейдет из раствора в ртутную каплю и тем больше возрастет чувствительность анализа.

Хроноамперометрия с линейной разверткой потенциала. Новые возможности в анализе и изучении электродных процессов открывает хроноамперометрия с линейной разверткой потенциала. Обычная скорость изменения потенциала в этом методе составляет до 50 мВ/с вместо 2...3 мВ/с в классической полярографии. Для измерения силы тока здесь вместо гальванометра используют безынерционный осциллограф.

При достижении потенциала восстановления ток резко возрастает и достигает максимума, превышая величину диффузионного тока классической полярографии, поскольку происходит электровосстановление практически всех ионов приэлектродного слоя, и затем падает, так как приэлектродный слой обедняется ионами, а скорость диффузии недостаточна, чтобы пополнить дефицит за столь короткое время. Потенциал максимума на этой кривой является качественной характеристикой иона, а высота максимума пропорциональна концентрации иона.

Развитие полярографии в последние годы привело к появлению новых полярографических методик, таких, как импульсная полярография, векторная полярография и др. Во многих из них используется на-

ложение на обычную медленную постоянноточковую полярографическую разверстку потенциала переменного напряжения.

13.4. Амперометрическое титрование. Амперометрическое титрование (потенциостатическое поляризационное титрование) – разновидность вольтамперометрического метода. В процессе амперометрического титрования после прибавления отдельных порций реактива отмечают силу тока при напряжении, соответствующем величине предельного тока. По этим данным строят кривую амперометрического титрования в координатах сила тока – объем титранта и графически находят точку эквивалентности. В качестве индикаторного электрода в амперометрическом титровании обычно применяются вращающиеся платиновые, графитовые и другие твердые электроды.

Различают амперометрическое титрование с одним поляризуемым электродом, называемое также титрованием по предельному току, полярографическим или поляриметрическим титрованием и амперометрическое титрование с двумя одинаковыми поляризуемыми электродами, или титрование «до полного прекращения тока», биамперометрическое титрование.

Амперометрическое титрование с одним поляризуемым электродом. Оно основано на измерении тока в полярографической ячейке в зависимости от количества прибавленного титранта при постоянном внешнем потенциале на микроэлектроде, несколько превышающем потенциал полуволны на вольтамперной кривой титрируемого вещества или титранта. Обычно выбранный внешний потенциал соответствует области предельного тока на полярограмме.

Титрование ведут на установке, состоящей из источника постоянного тока с регулируемым напряжением, к которому последовательно присоединены гальванометр и полярографическая ячейка для титрования. Рабочим (индикаторным) электродом ячейки может служить ртутный капающий электрод, неподвижный или вращающийся платиновый либо графитовый электрод. При использовании твердых электродов необходимо перемешивание раствора во время титрования. В качестве электрода сравнения применяют хлорсеребряный или каломельный электроды. Фоном служат, в зависимости от условий, различные полярографически неактивные при данном потенциале электролиты (HNO_3 , H_2SO_4 , NH_4NO_3 и др.).

Амперометрическое титрование с двумя одинаковыми поляризуемыми электродами. Этот вариант амперометрического титрования основан на измерении тока между двумя одинаковыми электродами

(из платины или золота) электрохимической ячейки, на которые налагают небольшую разность потенциалов. В ячейки протекает ток в том случае, когда в растворе имеется обратимая окислительно-восстановительная пара (редокс-пара), при таких концентрациях окислителя и восстановителя, при которых возможно осуществление катодного или анодного процессов. При исчезновении в системе одного из компонентов обратимой окислительно-восстановительной пары или при появлении обратимой окислительно-восстановительной пары ток в точке эквивалентности резко прерывается или мгновенно появляется.

Биамперометрическое титрование ведут при энергичном перемешивании раствора на установке, состоящей из источника постоянного тока с потенциометром, с которого регулируемая разность потенциалов (0,05 ... 0,25 В) подается через чувствительный микроамперметр на электроды электрохимической ячейки. В последнюю перед проведением титрования вносят титруемый раствор и прибавляют порциями титрант до резкого прекращения или появления тока, о чем судят по показанию микроамперметра.

Используемые в электрохимической ячейке платиновые электроды периодически очищают, погружая их на ~30 минут в кипящую концентрированную азотную кислоту, содержащую добавки хлористого железа, с последующим промыванием электродов водой.

13.5. Практическое применение. Вольтамперометрический метод применяют для определения многих металлов. Кадмий, кобальт, медь, свинец, марганец, никель, олово, цинк, железо, висмут, уран, ванадий и многие другие могут быть определены в рудах, концентратах, сплавах и иных природных и технических объектах. При достаточно различающихся потенциалах полуволны ($\Delta E^0_{1/2} \geq 0,10$ В) возможно количественное определение нескольких элементов без предварительного разделения. Существенное практическое значение имеет вольтамперометрическое определение хромат-, иодат-, молибдат-ионов и некоторых других, а также многих органических соединений: альдегидов, кетонов, азот- и нитросоединений и т.д. Широко используют полярографический метод для анализа биологически важных материалов: крови, сыворотки и т.д.

Амперометрическое титрование применяется для определения катионов и анионов в различных технических и природных объектах, минеральном сырье и продуктах его переработки, природных водах, промышленных растворах, продуктах металлургии и т.д., а также в

анализе многих органических веществ. Для амперометрического титрования характерна экспрессность, его можно проводить в разбавленных растворах (до 10^{-5} моль/л и меньше) и анализировать мутные и окрашенные растворы.

13.6. Общая характеристика метода. Вольтамперометрический метод достаточно универсален и применим к многочисленному кругу объектов. Основными достоинствами метода являются быстрота анализа, возможность определения нескольких веществ в смеси без предварительного разделения, достаточно высокая точность и применимость к анализу небольших содержаний определяемого элемента. Погрешность полярографического анализа в обычных условиях составляет $\pm 2\%$ для растворов концентрации порядка $10^{-3} \dots 10^{-4}$ моль/л и около $\pm 5\%$ для более разбавленных.

Амперометрическое титрование характеризуется более высокой точностью и более высокой чувствительностью, чем методы прямой полярографии. Аппаратурное оформление установок амперометрического титрования несложно, особенно просты установки для титрования с двумя индикаторными электродами.

Контрольные вопросы

1. В каких условиях предельный ток на полярограмме является диффузионным?
2. Можно ли использовать амперометрическое титрование для мутных и окрашенных сред?
3. На чем основан количественный полярографический метод анализа?

Практическое задание. Начертите электрическую цепь для полярографической установки и объясните принцип ее работы.

Лекция № 14

ЭЛЕКТРОЛИЗ И КУЛОНОМЕТРИЯ

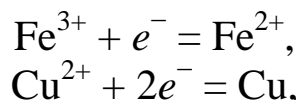
План

- 14.1. Теоретические основы.
- 14.2. Схема установки для электролиза.
- 14.3. Виды электролиза.
- 14.4. Прямая кулонометрия.
- 14.5. Кулонометрическое титрование.

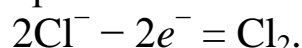
14.6. Практическое применение.

14.7. Общая характеристика методов.

14.1. Теоретические основы. Законы электролиза. Электролизом называют химическое разложение вещества под действием электрического тока. На катоде (отрицательно заряженном электроде) происходит восстановление:



а на аноде (положительно заряженном электроде) окисление:



Основные законы электролиза установлены еще Фарадеем:

- Масса вещества, выделившаяся при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.
- При прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество вещества эквивалента.

Эти законы выражаются формулой:

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{ItM}{96500},$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе; Q – количество электричества; M – молярная масса вещества; 96500 – число Фарадея, равное количеству электричества, которое требуется для выделения молярной массы эквивалента вещества; I – сила тока; t – время электролиза.

Важной характеристикой процесса электролиза является выход по току (η), равный отношению количества выделившегося вещества к тому количеству вещества, которое должно было выделиться по закону Фарадея.

Потенциал разложения и перенапряжения. Минимальную величину внешней ЭДС, при которой в данных условиях начинается непрерывный электролиз, называют *потенциалом разложения*. Потенциал разложения превышает величину обратимой ЭДС гальванического элемента, образованного электродами системы, в которой происходит электролиз.

Для проведения электролиза обычно требуется некоторое увеличение напряжения, называемое *перенапряжением*.

Перенапряжение зависит от свойств электродов и участников электрохимической реакции, состояния поверхности электродов, условий проведения процесса (плотности тока, температуры) и т.д. Установлено, что на гладком электроде перенапряжение больше, чем на шероховатом, а перенапряжение при выделении металлов значительно меньше, чем при выделении газов, и т.д.

Основной причиной перенапряжения является необратимость процессов на электродах при проведении электролиза. В случае газообразных продуктов электролиза дополнительный эффект вызывается замедленностью стадии образования двухатомных молекул газа.

Кулонометрия. Кулонометрический анализ основан на использовании зависимости между массой вещества, прореагировавшего при электролизе в электрохимической ячейке, и количеством электричества, прошедшего через электрохимическую ячейку при электролизе только этого вещества. В соответствии с объединенным законом электролиза масса (в граммах) связана с количеством электричества (в кулонах) соотношением:

$$m = \frac{QM}{nF},$$

где n – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – число Фарадея, Кл/моль.

Количество электричества (в Кл), прошедшее при электролизе через электрохимическую ячейку, равно произведению электрического тока i (в А) на время электролиза τ (в с):

$$Q = i\tau.$$

Если измерено количество электричества Q , то согласно формуле $m = \frac{QM}{nF}$ можно рассчитать массу. Это справедливо в том случае, когда все количество электричества, прошедшее при электролизе через электрохимическую ячейку, израсходовано только на электролиз данного вещества; побочные процессы должны быть исключены. Другими словами, выход (эффективность) по току должен быть равен 100 %.

Поскольку в соответствии с объединенным законом электролиза Фарадея для определения массы прореагировавшего при электролизе вещества необходимо измерить количество электричества, затраченное на электрохимическое превращение определяемого вещества, в кулонах, то метод и назван кулонометрией. Главная задача кулонометрических измерений – как можно более точно определить количество электричества.

14.2. Схема установки для электролиза. В электрогравиметрическом анализе анализируемое вещество количественно выделяют из раствора электролизом и по массе выделившегося металла или его оксида рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе. Схема установки для проведения электролиза показана на рисунке 1.

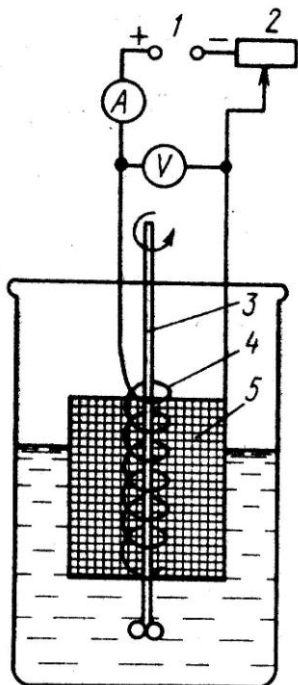


Рис. 1. Схема установки для проведения электролиза

Для получения постоянного тока обычно используют выпрямитель переменного тока или батарею аккумуляторов 1. Скользящий контакт 2 позволяет регулировать подаваемое напряжение, которое измеряют вольтамперметром. Сила тока контролируется амперметром. При выделении металлов катод 5 обычно изготавливают из платиновой сетки, анод 4 из платиновой спирали или пластинки. При выделении оксидов знаки электродов меняются: платиновая сетка становится анодом, а спираль катодом. Раствор перемешивается механической или магнитной мешалкой 3.

Важнейшим требованием к форме осаждения являются ее малая растворимость и чистота, т.е. отсутствие загрязнений. Эти требования в электрогравиметрическом методе выполняются идеально, так как большинство металлов и указанные оксиды практически нерастворимы в воде, а при электролитическом выделении металлов или оксидов соосаждение не происходит или его почти всегда можно предупредить путем выбора условий электролиза. Полученный осадок металла или оксида удобен для промывания и взвешивания.

14.3. Виды электролиза. *Электролиз на ртутном катоде.* Наиболее существенными особенностями электролиза на ртутном катоде явля-

ются большая величина перенапряжения водорода и образование амальгам многими металлами. Перенапряжение водорода на ртутном катоде превышает 1 В, поэтому при электролизе кислых растворов происходит выделение многих металлов, не выделяющихся на платиновом или других катодах.

При электролизе кислых растворов на ртутном катоде выделяются висмут, кобальт, хром, медь, железо, молибден, никель, осмий, свинец, палладий, платина и многие другие, всего более 20 элементов, но не выделяются алюминий, ванадий, уран, титан и некоторые другие. Таким образом, электролиз на ртутном катоде позволяет отделить большие содержания железа, хрома, меди от ванадия, титана и других, что часто существенно упрощает и ускоряет анализ сложных объектов – минералов, руд, концентратов, сплавов и т.д.

Внутренний электролиз. В методе внутреннего электролиза внешнего источника тока не требуется. Здесь используется способность металлов с более положительным электродным потенциалом выделяться в свободном виде из растворов их солей под действием металлов с меньшим значением стандартного потенциала (менее благородного). Пластика менее благородного металла, являющаяся анодом, соединяется с платиновым катодом, и, таким образом, выделение анализируемого благородного металла происходит на платине. При небольшом содержании определяемого элемента осаждение металла на платиновом катоде происходит без каких-либо осложнений, но при больших концентрациях наряду с осаждением на катоде может происходить некоторое выделение металла на аноде. Чтобы исключить этот процесс, анод покрывают тонкой пленкой из коллодия или катодное и анодное пространства разделяют пористой перегородкой.

Одним из важных достоинств метода внутреннего электролиза является возможность проведения тонких химических разделений, так как на платиновом катоде выделяются металлы только более благородные, чем металл анода.

14.4. Прямая кулонометрия. Прямую кулонометрию при постоянном токе применяют редко. Чаще используют кулонометрию при контролируемом постоянном потенциале рабочего электрода или прямую потенциостатическую кулонометрию.

В прямой потенциостатической кулонометрии электролизу подвергают непосредственно определяемое вещество. Измеряют количе-

ство электричества, затраченное на электролиз этого вещества, и рассчитывают массу определяемого вещества.

В процессе электролиза потенциал рабочего электрода поддерживают постоянным, для чего обычно используют приборы – потенциостаты.

В качестве рабочего электрода чаще всего применяют платиновый электрод, на котором происходит электрохимическое восстановление или окисление определяемого вещества. Кроме рабочего электрода электрохимическая ячейка включает один-другой электрод или (чаще) два других электрода – электрод сравнения, например, хлор-серебряный, и вспомогательный электрод, например, из стали.

Принцип действия кулонометров основан на том, что через последовательно включенный прибор в цепи протекает такой же ток, какой проходит через анализируемый раствор, и, следовательно, за некоторый промежуток времени через анализируемый раствор и через прибор пройдет одно и то же количество электричества. В последовательно включенном кулонометре со 100 %-м выходом протекает хорошо известная электрохимическая реакция, и измерение количества электричества сводится, таким образом, к определению количества вещества, полученного в результате этого процесса.

В зависимости от способа измерения объема или массы вещества различают газовые, электрогравиметрические, титрационные и другие кулонометры. В газовых кулонометрах определяется объем газа, выделившегося в результате электрохимического процесса. В электрогравиметрических кулонометрах определяется масса вещества.

14.5. Кулонометрическое титрование. При кулонометрическом титровании определяемое вещество, находящееся в растворе в электрохимической ячейке, реагирует с титрантом – веществом, непрерывно образующемся (генерируемом) на генераторном электроде при электролизе вспомогательного вещества, также присутствующего в растворе. Окончание титрования – момент, когда все определяемое вещество полностью прореагирует с генерируемым титрантом, фиксируют либо визуально индикаторным методом, вводя в раствор соответствующий индикатор, меняющий окраску вблизи точки эквивалентности, либо с помощью инструментальных методов – потенциометрически, амперометрически, фотометрически.

Таким образом, при кулонометрическом титровании титрант не прибавляется из бюретки в титрируемый раствор. Роль титранта играет вещество, непрерывно генерируемое при электродной реакции

на генераторном электроде. Очевидно, имеется аналогия между обычным титрованием, когда титрант вводится в титруемый раствор и по мере его прибавления реагирует с определяемым веществом, и генерацией вещества, которое по мере своего образования также реагирует с определяемым веществом.

Кулонометрическое титрование проводят в амперостатическом (гальваностатическом) или потенциостатическом режиме. Чаще кулонометрическое титрование проводят в амперостатическом режиме, поддерживая электрический ток постоянным в течение всего времени электролиза.

Вместо объема прибавленного титранта в кулонометрическом титровании измеряют время τ и ток i электролиза. Процесс образования вещества в кулонометрической ячейке во время электролиза называется генерацией титранта.

14.6. Практическое применение. Электрогравиметрический анализ характеризуется высокой точностью: погрешность определения составляет 0,1...0,2%. Достоинствами его является также возможность проведения анализа во многих случаях без предварительного разделения и сравнительно простая аппаратура. Ограничением метода является его применимость к относительно небольшому числу элементов и для анализа сравнительно больших содержаний, а также длительность анализа.

Практическая применимость метода потенциостатической кулонометрии достаточно широка. Известны методики аналитического определения сурьмы, мышьяка, висмута, кадмия, меди и многих других элементов. Разработаны методики определения нескольких элементов при совместном присутствии, как, например, определение малых содержаний кадмия в присутствии меди, что является вообще сложной аналитической проблемой.

Кулонометрическим методом определяется также ряд органических веществ (пикриновая кислота, аспарагиновая кислота, хинон, хлорбензолы и фенолы, азокрасители, нитрозосоединения и т.д.).

В кулонометрическом титровании используют химические реакции самого различного типа: кислотно-основного взаимодействия, окисления-восстановления, комплексообразования.

Сильные и слабые кислоты могут быть точно нейтрализованы гидроксидом, образующимся при электровосстановлении воды на платиновом катоде. В кулонометрическом титровании применяется также, например, свободный бром, генерируемый на платиновом аноде из

солянокислого раствора бромида калия. Определение выполняется с высокой точностью, так как неизбежные трудности при титровании раствором брома, возникающие в обычных титриметрических методах, здесь отпадают в связи с мгновенным расходом брома на реакцию титрования. По этой причине в методиках кулонометрического титрования часто используются вещества, крайне неустойчивые при обычных условиях хранения, например, соединения Cu (I), Cr (II), Ti (III) и т.д. Возможность использования таких веществ в практике количественных определений является очень ценной особенностью кулонометрического титрования.

14.7. Общая характеристика метода. Кулонометрический метод позволяет определять очень небольшое содержание вещества с высокой точностью (0,1...0,05%), превосходя в этом отношении многие другие методы. Кулонометрия характеризуется также высокой селективностью (избирательностью), позволяя определять многие вещества в растворе без предварительного химического разделения. Избирательность обеспечивается обоснованным выбором рабочего потенциала электрода и поддержанием его постоянного значения с высокой точностью во все время электролиза. Кулонометрический метод не требует какой-либо предварительной градуировки измерительных приборов по концентрации или построения градуировочных графиков, связывающих свойство вещества с его концентрацией, и в этом смысле кулонометрию следует считать абсолютным методом.

Метод кулонометрического титрования характеризуется высокой чувствительностью и точностью (0,1...0,05%), позволяя прямым титрованием определять вещества в растворе при концентрации до 10^{-6} моль/л, что намного превышает возможности других титриметрических методов. Он не требует предварительного приготовления, стандартизации и хранения стандартных растворов. Кулонометрическое титрование может быть легко автоматизировано.

Контрольные вопросы

1. Какие законы лежат в основе электрогравиметрии и кулонометрии?
2. Что представляет собой метод внутреннего электролиза, и каковы возможности этого метода?
3. Как измеряют количество электричества, затраченное на кулонометрическое титрование?
4. Какие виды электролиза существуют?

Практическое задание: зарисуйте схему установки для кулонометрического титрования.

Лекция № 15

ЭКСТРАКЦИЯ

План

- 15.1. Теоретические основы.
- 15.2. Распределение вещества между двумя растворителями.
- 15.3. Основные количественные характеристики.
- 15.4. Экстракция внутрикомплексных соединений.
- 15.5. Экстракция ионных ассоциатов.
- 15.6. Скорость экстракции.
- 15.7. Практическое применение.
- 15.8. Общая характеристика метода.

15.1. Теоретические основы. Многие органические жидкости не смешиваются с водой. При добавлении такой жидкости к воде образуется два слоя. Если плотность органической жидкости больше плотности воды, органический слой находится внизу, а если плотность органической жидкости меньше плотности воды, эта жидкость располагается вверху.

Предположим, что водный раствор, содержащий два растворимых вещества *A* и *B*, энергично встряхивают с несмешивающейся органической жидкостью и оставляют смесь до полного расслаивания. Если сродство органического растворителя к одному из растворенных веществ намного больше, чем сродство воды к нему, это вещество полностью перейдет из водной фазы в органическую или, другими словами, это вещество экстрагируется. Вещество, которое остается в водной фазе, не экстрагируется. Если экстракцию ведут в делительной воронке, нижний слой жидкости можно аккуратно слить и таким образом разделить физическим методом два вещества.

Экстрагирующееся вещество должно хорошо растворяться в органической жидкости, используемой для экстракции. Органический растворитель подбирают таким образом, чтобы после встряхивания с водным раствором капли этого растворителя быстро соединялись между собой и образовывали отдельный слой. Такое быстрое разделение возможно при условии, что отношение плотности органиче-

ской жидкости к плотности воды, или относительная плотность, должно быть значительно больше или меньше единицы.

Для экстракции органических веществ и соединений металлов в качестве тяжелого растворителя широко используют хлороформ CHCl_3 . Этому растворителю отдают предпочтение перед четыреххлористым углеродом CCl_4 . Типичными легкими растворителями служат бензол C_6H_6 и диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$. Хорошим растворителем для многих экстракционных разделений считают метил-*т*-бутилкетон. Несмотря на то, что плотность трибутилфосфата $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ близка к плотности воды, этот растворитель часто используют для экстракции многих комплексных соединений металлов, причем с большим успехом, чем другие растворители. Для лучшего разделения фаз и повышения селективности экстракции трибутилфосфат иногда предварительно смешивают с бензолом или керосином.

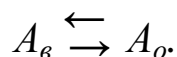
При встряхивании растворенного в воде вещества с не смешивающимся с водой растворителем первое может оказаться как в водной, так и в органической фазе. При равновесии между водой и таким растворителем, как бензол, молекулярные органические вещества переходят в бензол, а ионизированные органические соединения и неорганические соли остаются в основном в водной фазе. Иногда экстракция зависит от рН водного раствора.

Экстрагирование (экстракция) – процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью избирательных (селективных) растворителей (экстрагентов). Физическая сущность экстракции заключается в переходе извлекаемого экстрагируемого вещества из жидкой или твердой фазы в фазу жидкого экстрагента при их взаимном соприкосновении.

Экстракция включает следующие основные операции: смешение исходной смеси веществ с экстрагентом; разделение образующихся двух фаз; удаление и регенерация экстрагента. Применяемый экстракт и исходный раствор должны быть нерастворимы один в другом. Кроме того, экстрагент должен обладать селективностью, возможно большим отличием от исходного раствора по плотности и низкой вязкостью (для облегчения расслаивания фаз), легкой регенерируемостью, химической инертностью, нетоксичностью и доступностью.

15.2. Распределение вещества между двумя растворителями. При соприкосновении водного раствора вещества *A* с каким-либо неводным растворителем, не смешивающимся или ограничено смешиваю-

щимся с водой, растворенное вещество A будет распределяться между обоими растворителями и через некоторое время в такой системе установится равновесие



где A_e и A_o – вещество A в воде и органическом растворителе соответственно.

Процесс переноса растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую, с ней не смешивающуюся или ограниченно смешивающуюся жидкую фазу называют жидкость-жидкостным распределением или распределением между двумя жидкостями. Количественно этот процесс характеризуется *законом распределения Нернста-Шилова*, в соответствии с которым отношение концентраций растворенного вещества в обеих фазах при постоянной температуре постоянно и не зависит от общей концентрации растворенного вещества:

$$D = \frac{[A]_o}{[A]_B},$$

где D – коэффициент распределения; $[A]_o$ – аналитическая, т.е. суммарная концентрация всех форм вещества A в органической фазе; $[A]_B$ – то же, в водной фазе.

Величина D сохраняет постоянство лишь в отсутствии процессов диссоциации, ассоциации, полимеризации и других превращений растворенного вещества.

15.3. Основные количественные характеристики. Экстракция представляет частный случай жидкость-жидкостного распределения, когда из водного раствора вещество извлекается в не смешивающийся с водой органический растворитель. Реагент, который образует экстрагирующее соединение, называют экстракционным реагентом, а органический растворитель, используемый для экстракции, или раствор экстракционного реагента в органическом растворителе, называют экстрагентом. Для улучшения физических (плотности, вязкости и др.) или экстракционных свойств экстрагента в него нередко добавляют разбавитель, инертный органический растворитель, или используют смесь растворителей.

Важной характеристикой экстракции является фактор (или степень) извлечения (R):

$$R = \frac{n(A)}{n(A)_u},$$

где $n(A)$ – количество вещества в органической фазе; $n(A)_u$ – исходное его количество в водном растворе.

Очевидно, что

$$n(A) = [A]_O V_O ;$$
$$n(A)_u = c_A^0 V_B = [A]_O V_O + [A]_B V_B ,$$

где c_A^0 – концентрация вещества А в исходном водном растворе.

Подставим эти соотношения в уравнение $R = \frac{n(A)}{n(A)_u}$ и разделим числитель и знаменатель полученного выражения на $[A]_B V_O$:

$$R = \frac{[A]_O V_O}{[A]_O V_O + [A]_B V_B} = \frac{D}{D + V_B / V_O} = \frac{D}{D + 1/r} , \quad (1)$$

где D – определяется соотношением $D = \frac{[A]_O}{[A]_B}$, а $r = V_O / V_B$. Уравнение (1) относится к однократной экстракции и остается справедливым при многократном повторении этой операции.

Однако степень извлечения при m -кратной экстракции (R_m) можно также найти по формуле:

$$R_m = 1 - \frac{1}{(Dr + 1)^m} ,$$

где m – количество экстракций.

15.4. Экстракция внутрикомплексных соединений. Анион внутрикомплексной соли является полидентантным лигандом, образующим с катионом один или несколько циклов. Внутрикомплексная соль, как правило, малорастворима в воде и хорошо растворима в органических растворителях, что для экстракции имеет особое значение. Типичными экстракционными реагентами этого класса являются 8-оксихинолин, дитизон, ацетилацетон и др. Обычно они обладают свойствами слабой кислоты, поэтому кислотность раствора относится к числу наиболее важных факторов, определяющих полноту экстракции.

Существенное влияние на экстрагируемость и полноту экстракции оказывают и другие факторы: растворимость соединения ML_n , природа органического растворителя, наличие маскирующих агентов и т.д. Наибольшей экстрагируемостью обладают внутрикомплексные соединения, малорастворимые в воде, но легко растворимые в органических растворителях (ацетилацетонаты железа, галлия, индия и др.), а соединения, растворимые в обеих фазах, экстрагируются лишь частично (ацетилацетонаты цинка, кобальта, никеля и др.).

Во многих случаях смесь экстрагентов более эффективно экстрагирует соединения из водного раствора, чем каждый из компонентов в отдельности. Это так называемый синергизм.

15.5. Экстракция ионных ассоциатов. Экстрагирующие системы ионных ассоциатов могут образовываться в результате взаимодействия заряженного хелата или другого крупного иона с противоионом в растворе.

Более сложный характер имеют процессы, когда ассоциаты образуются в результате ступенчатого комплексообразования, например, ионов металлов с галогенидами. Типичным примером таких систем является экстракция из соляно-кислых растворов железа (III), сурьмы (V), кобальта (II) и др. При взаимодействии, например, ионов Fe^{3+} и Cl^- в растворе в зависимости от концентрации хлорида возможно образование комплексов различного состава от FeCl^{2+} при небольшой концентрации Cl^- до FeCl_4^- при высокой.

В органическую фазу могут извлекаться ассоциаты типа $\text{H}^+\text{FeCl}_4^-$, причем сольватные оболочки ионов H^+ и FeCl_4^- могут наряду с водой содержать органический растворитель.

15.6. Скорость экстракции. Распределение вещества между фазами является результатом многих физико-химических процессов, протекающих в обеих фазах и на границе между ними. Скорость экстракции определяется главным образом скоростью образования экстрагирующегося соединения и скоростью его распределения между фазами. Лимитирующей стадией в разных системах может быть как тот, так и другой процесс. Обычно считается, что если скорость экстракции не зависит от интенсивности перемешивания, то лимитирующей стадией является скорость образования экстрагирующегося соединения. Соединения типа ионных ассоциатов образуются быстро, и равновесие экстракции в таких системах также устанавливается с высокой скоростью за 3...5 мин. Это же наблюдается во многих хелатных системах, и, таким образом, в большинстве случаев равновесие устанавливается довольно быстро. Однако образование некоторых хелатов происходит медленно, и химическая реакция становится стадией, определяющей скорость экстракции.

Существенное влияние на скорость экстракции оказывает природа органического растворителя. Отмечено, в частности, что во многих случаях быстрее экстрагируют те растворители, в которых растворимость реагента меньше. Различие в скорости экстракции используется для разработки методик разделения элементов.

15.7. Практическое применение. С помощью экстракционных методик проводят разделение элементов, относительное концентрирование примесей и очистку основного компонента от примесей. Для проведения экстракционных разделений в аналитических лабораториях обычно ис-

пользуют делительные воронки. В препаративной работе применяется также методика противоточной экстракции.

Для разделения элементов, реагирующих с данным экстрагентом, используются различия в константах экстракции, в значениях рН, при которых происходит экстракция, применяют введение специальных веществ, образующих комплексы с компонентами смеси, и т.д. Удобной характеристикой, позволяющей предвидеть и количественно оценить возможность разделения, является коэффициент обогащения.

При разделении в галогенидных системах используют зависимость экстрагируемости от концентрации галогенида.

Своеобразен метод промежуточного элемента, когда в анализируемую систему вводят специальный элемент, экстрагирующий хуже, чем определяемый, но лучше, чем мешающий. По этой методике отделяют, в частности, олово от нескольких десятков мешающих элементов введением цинка, который препятствует экстракции более чем 60 элементов, но не влияет на экстракцию олова.

Нередко эффективным оказывается применение реэкстракции, т.е. процесса обратного извлечения вещества из органической фазы в водную. Водные растворы для реэкстракции подбирают таким образом, чтобы извлечение из органической фазы было селективным.

Широко применяется экстракция и для абсолютного и относительного концентрирования микропримесей. Абсолютное концентрирование достигается за счет меньшего объема органической фазы по сравнению с исходным объемом водного раствора. Под относительным концентрированием понимают увеличение концентрации примесей по отношению к содержанию основного компонента. Оно сводится к селективной экстракции примесей или (реже) экстракции макрокомпонента.

Существенное значение имеет методика последующей работы с экстрактом. Особый интерес вызывают аналитические методики, в которых органическая фаза используется непосредственно для количественного определения. Концентрацию окрашенного компонента в экстракте можно определить фотометрически, содержание радиоактивного элемента – по его радиоактивности. Используют также полярографию, эмиссионную спектроскопию, атомно-абсорбционные методы и т.д.

15.8. Общая характеристика метода. Экстракция является весьма эффективным методом разделения и концентрирования, особенно

при отделении микрокомпонента смеси от больших количеств других веществ. Существенным достоинством экстракционных методов является их быстрота. Для проведения разделения обычно бывает достаточно несколько минут и, как правило, кроме делительной воронки никакой другой аппаратуры не требуется. Широкий выбор экстракционных реагентов и растворителей позволяет подобрать оптимальные условия селективного выделения того или иного компонента практически из любой смеси. Нередко экстрагированное соединение окрашено, что позволяет непосредственно использовать экстракт для количественных фотометрических определений микрокомпонента. Известно также эффективное использование экстракционных методов в технологии цветных и других металлов.

Крупные успехи в анализе микрокомпонентов достигнуты в значительной степени благодаря применению экстракционных методик.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода экстракции?
2. Что называют коэффициентом распределения и процентом экстракции?
3. Для концентрирования каких элементов используют экстракцию?
4. Какие факторы оказывают влияние на экстрагируемость и полноту экстракции?
5. В чем сущность реэкстракции определяемого вещества в водную фазу?
6. Каковы достоинства и недостатки методов экстракции?

Практическое задание. Назовите органические растворители, наиболее часто используемые в методах экстракции, и для чего они применяются.

Лекция № 16

ХРОМАТОГРАФИЯ

План

- 16.1. Теоретические основы.
- 16.2. Основные методы хроматографического анализа, их классификация.
- 16.3. Теоретические представления в хроматографии.
- 16.4. Основные узлы приборов.
- 16.5. Общая характеристика метода.

16.1. Теоретические основы. Хроматографический метод анализа разработан русским ботаником М.С. Цветом в 1903 году. В первых же работах с помощью этого метода Цвет установил, что считавшийся однородным зеленый пигмент растений хлорофилл на самом деле состоит из нескольких веществ. При пропускании экстракта зеленого листа через колонку, заполненную порошком мела, и промывании петролейным эфиром он получил несколько окрашенных зон, что с несомненностью говорило о наличии в экстракте нескольких веществ. Впоследствии это было подтверждено другими исследователями. Этот метод он назвал хроматографией.

Хроматографию можно определить как процесс, основанный на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частью сорбируется, а сорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

При постоянной температуре адсорбция увеличивается с ростом концентрации раствора или давления газа. Зависимость количества поглощенного вещества от концентрации раствора или давления газа при постоянной температуре называют изотермой адсорбции. Математически эта зависимость может быть выражена уравнением Лэнгмюра:

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1 + bc},$$

где n – количество адсорбционного вещества при равновесии; n_{∞} – максимальное количество вещества, которое может быть адсорбировано на данном адсорбенте; b – постоянная; c – концентрация.

По Лэнгмюру, на поверхности твердого тела имеется некоторое число мест с минимальной энергией, расположенных через определенные интервалы по всей поверхности. Их число равно n_{∞} . На этих местах могут адсорбироваться молекулы из раствора или газа. В области небольших концентраций изотерма линейна и уравнение Лэнгмюра переходит в

$$n = n_{\infty} bc.$$

Это уравнение линейной адсорбции. Область линейной адсорбции иногда называют также областью Генри.

Однако известны случаи, когда зависимость количества адсорбированного вещества от концентрации раствора или давления газа не отвечает этим двум формулам.

Изотерма адсорбции может быть, например, вогнутой или S-образной. Это может быть вызвано образованием на поверхности адсорбента не моно-, а полимолекулярного слоя, что не предусматривается теорией Лэнгмюра, а также тем, что поверхность реальных твердых тел неоднородна.

16.2. Основные методы хроматографического анализа, их классификация. Хроматографические методы классифицируют по общим признакам: 1) по агрегатному состоянию среды разделяемой смеси компонентов; 2) по механизму (или химизму) процесса разделения; 3) по форме (технике) проведения хроматографического процесса; 4) по способу относительного перемещения фаз.

1. Различают газовую, жидкостную и газо-жидкостную фазы.
 - *Газовая* – подвижной фазой в газовой хроматографии является газ или пар.
 - *Жидкостная* – подвижной фазой служит жидкость.
 - *Газо-жидкостная* основана на пропускании анализируемой смеси газов или паров летучих веществ через колонку, наполненную твердым пористым инертным носителем, который пропитан нелетучей жидкостью (неподвижной фазой).
2. Различают адсорбционную, ионообменную, распределительную, осадочную и окислительно-восстановительную.
 - *Адсорбционная* хроматография основана на различной способности компонентов к адсорбции на том или ином сорбенте. Адсорбция и десорбция веществ в колонке происходит под действием межмолекулярных сил.
 - *Ионообменная* хроматография основана на обменной адсорбции, т.е. ионы, содержащиеся в хроматографируемом растворе, обмениваются на эквивалентное количество подвижных ионов, входящих в состав ионообменника. Хроматограммы при этом образуются в результате различной способности к обмену ионов хроматографируемого раствора. Реакция ионного обмена обратима.
 - *Распределительная* хроматография основана на распределении растворенных веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Следовательно, в распределитель-

тельной хроматографии используют различия в коэффициентах распределения хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями – подвижным и неподвижным растворителями. Различие коэффициентов распределения определяет неодинаковую скорость движения компонентов смеси, поэтому в конечном итоге образуется хроматограмма, состоящая из отдельных зон компонентов смеси.

- *Осадочная* хроматография основана на принципе последовательного осаждения малорастворимых соединений. При пропускании анализируемого раствора через носитель, смешанный с соответствующим осадителем, образуется осадочная хроматограмма, причем пространственное размещение образующихся осадков сверху вниз по колонке происходит в порядке увеличения их растворимости.
 - *Окислительно-восстановительная* хроматография главным образом разделяет смеси неорганических веществ. Она обусловлена различиями в скоростях окислительно-восстановительных реакций, протекающих между окислителем и восстановителем, содержащимися в составе наполнителя колонки, и ионами анализируемого раствора, а также удерживанием продуктов реакции в порах носителя на месте их образования.
3. Различают колоночную, плоскостную и капиллярную.
- В *колоночном* варианте разделение проводят в колонке.
 - В *плоскостном* варианте разделение проводят на бумаге или в тонком слое сорбента.
 - В *капиллярном* варианте в качестве колонки используют капилляры диаметром 0,05...1 мм и длиной до 1000 м. Капилляры выполняют функцию твердого носителя, стенки их покрыты слоем неподвижной жидкой или твердой фазы.
4. Различают фронтальную, проявительную (элюэнтную) и вытеснительную.
- *Фронтальный* метод. Это простейший по методике вариант хроматографии. Он состоит в том, что через колонку с адсорбентом непрерывно пропускают анализируемую смесь. В растворе, вытекающем из колонки, определяют концентрацию каждого компонента и строят график в координатах концентрация вещества – объем раствора, прошедшего

через колонку. Эту зависимость называют выходной кривой.

- *Проявительный* (элюэнтный) метод. При работе по этому методу в колонку вводят порцию анализируемой смеси, содержащей компоненты А и В в растворителе, колонку непрерывно промывают газом-носителем или растворителем. При этом компоненты анализируемой смеси разделяются на зоны: хорошо сорбирующееся вещество В занимает верхнюю часть колонки, а менее сорбирующийся компонент А будет занимать нижнюю часть.
- *Вытеснительный* метод. В этом методе анализируемую смесь компонентов А и В в растворителе вводят в колонку и промывают раствором вещества D (вытеснитель), которое сорбируется лучше, чем любой из компонентов анализируемой смеси. Концентрация раствора при хроматографировании не уменьшается в отличие от проявительного метода. Существенным недостатком вытеснительного метода является частое наложение зоны одного вещества на зону другого, поскольку зоны компонентов в этом методе не разделены зоной растворителя.

16.3. Теоретические представления в хроматографии. Известно несколько теорий хроматографического процесса. Существенное значение имеют метод теоретических тарелок и кинетическая теория.

В *методе теоретических тарелок* хроматографическая колонка мысленно делится на ряд элементарных участков- «тарелок», и предполагается, что на каждой тарелке очень быстро устанавливается равновесие между сорбентом и подвижной фазой. Каждая новая порция газа-носителя вызывает смещение этого равновесия, вследствие чего часть вещества переносится на следующую тарелку, на которой, в свою очередь, устанавливается новое равновесное распределение и происходит перенос вещества на последующую тарелку. В результате этих процессов хроматографируемое вещество распределяется на нескольких тарелках, причем на средних тарелках его концентрация оказывается максимальной по сравнению с соседними тарелками. Таким образом, теория тарелок позволяет рассчитать важные количественные характеристики хроматографического процесса. Однако теория тарелок, основанная на допущении ступенчатого характера хроматографического процесса, по существу формальна, так как реальный процесс протекает непрерывно. Значение высоты, эквивалентной

теоретической тарелке, и число тарелок являются характеристиками размытости зон. Эти величины сохраняют свое значение и в кинетической теории хроматографии, учитывающей скорость миграции вещества, диффузию и другие факторы.

Кинетическая теория хроматографии основное внимание уделяет кинетике процесса, связывая высоту, эквивалентную теоретической тарелке, с процессами диффузии, медленным установлением равновесия и неравномерностью процесса. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, связана со скоростью потока уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + \frac{B}{U} + CU,$$

где A , B , и C – константы; U – скорость подвижной фазы.

Константа A связана с действием вихревой диффузии, которая зависит от размера частиц и плотности заполнения колонки, величина B связана с коэффициентом диффузии молекул в подвижной фазе, это слагаемое учитывает действие продольной диффузии, а C характеризует кинетику процесса сорбция-десорбция, массопередачу и другие эффекты. Первое слагаемое дает постоянный вклад в H . Вклад второго слагаемого существен при небольшой скорости потока. С увеличением скорости подвижной фазы влияние третьего слагаемого возрастает, а доля второго уменьшается. Суммарная кривая, характеризующая зависимость H от скорости потока, представляет собой гиперболу. При небольшой скорости потока высота, эквивалентная теоретической тарелке, уменьшается, а затем начинает возрастать. Поскольку эффективность колонки тем выше, чем меньше высота, эквивалентная теоретической тарелке, оптимальная скорость подвижной фазы будет равна скорости, соответствующей точке минимума этой кривой. Таким образом, динамическая теория дает основу для оптимизации хроматографического процесса.

16.4. Основные узлы приборов. Отечественная промышленность и зарубежные фирмы выпускают большое количество хроматографов самых различных типов. Для проведения хроматографического разделения методами бумажной, тонкослойной и некоторыми другими видами хроматографии используются простые установки, которые могут быть собраны в любой химической лаборатории. Независимо от сложности устройства основными узлами хроматографической установки являются дозатор (система ввода пробы), хроматографическая колонка и детектор. Кроме того, в установке имеются устройства

для подачи газа-носителя или растворителя, для преобразования импульса детектора в соответствующий сигнал и некоторые другие.

Дозатор предназначен для точного количественного отбора пробы и введения ее в хроматографическую колонку. Одним из основных требований к дозатору являются воспроизводимость размера пробы и постоянство условий ее введения в колонку. Кроме того, введение пробы не должно вызывать резкого изменения условий работы колонки и других узлов хроматографической установки, а внутренняя поверхность дозатора не должна обладать каталитической или адсорбционной активностью по отношению к пробе.

Газообразные и жидкие пробы обычно вводят с помощью специальных шприцев, прокалывая в месте ввода пробы каучуковую мембрану. Нередко в лабораторной практике в качестве дозатора применяется медицинский шприц.

Твердые пробы вводятся в хроматограф или после перевода их в раствор, или непосредственным испарением пробы в нагретом дозаторе, куда она вводится с помощью игольного ушка.

В хроматографической колонке происходит разделение компонентов. Колонки весьма различны по форме, размерам и конструкционным материалам. Применяются прямые, спиральные и другие колонки длиной от 1...2 м и менее до нескольких десятков метров. Внутренний диаметр колонок составляет обычно несколько миллиметров. В зависимости от свойств анализируемой системы в качестве конструкционных материалов для колонок чаще всего используют сталь, латунь, медь, стекло и др. Материал колонки должен обладать определенной химической инертностью по отношению к компонентам пробы.

Адсорбент, наполняющий колонку, должен обладать рядом свойств: необходимой селективностью, достаточной механической прочностью, химической инертностью к компонентам смеси и быть доступным. Выбор адсорбента зависит от агрегатного состояния фаз, методики хроматографирования и других факторов.

Детектор предназначен для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку. Показания детектора обычно преобразуется в электрический сигнал и передаются фиксирующему или записывающему прибору. Основными характеристиками детектора являются чувствительность, пределы детектирования, инерционность и диапазон линейной зависимости между концентрацией и величиной сигнала. Детекторы подразделяются на дифференциальные, которые

отражают мгновенное изменение концентрации, и интегральные, суммирующие изменение концентрации за некоторый отрезок времени.

16.5. Общая характеристика метода. Хроматография является эффективным методом разделения и анализа сложных по составу газообразных и жидких смесей. Твердые вещества могут быть проанализированы после перевода их в жидкое (растворенное) или газообразное состояние. Качественный и количественный анализ проводится по характеристикам удерживания. Универсальность газовой и газожидкостной хроматографии значительно возрастает при сочетании хроматографического разделения и анализа компонентов масс-спектральным или иным подходящим методом. Жидкостная распределительная хроматография особенно эффективна при разделении веществ, близких по химическим свойствам, например, аминокислот.

В органическом и биохимическом анализе большое значение имеет бумажная хроматография – простейший вариант хроматографического метода, обладающий высокой чувствительностью. Более воспроизводимые результаты дает тонкослойная хроматография, широко применяемая в анализе лекарств, биохимических проб и различных природных объектов. Ионообменная хроматография ценна как метод разделения сложных смесей ионов и как метод концентрирования микропримесей. Успешно развиваются также новые хроматографические методы, например, высокоэффективная жидкостная.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность методов хроматографии?
2. Какие ионообменные смолы применяют в хроматографии?
3. Какие устройства используются в качестве дозаторов?
4. Почему избегают наносить большое количество пробы при хроматографировании?

Практическое задание: найдите число теоретических тарелок в колонке длиной 2 м, если при $t_R=25$ мин пик имеет ширину 40 с. Рассчитайте значение N .

Лекция № 17

ВИДЫ ХРОМАТОГРАФИИ

План

- 17.1. Газовая хроматография.
- 17.2. Жидкостно-адсорбционная хроматография.

- 17.3. Тонкослойная хроматография.
- 17.4. Жидкостно-жидкостная хроматография.
- 17.5. Высокоэффективная жидкостная хроматография.
- 17.6. Гель-хроматография.
- 17.7. Ионообменная хроматография.
- 17.8. Ионная хроматография.

17.1. Газовая хроматография. Наиболее важные хроматографические методы – газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография. При газовой хроматографии происходит распределение компонентов анализируемой смеси между газообразной и твердой или жидкой фазами. В установке для газовой хроматографии используют твердый инертный пористый носитель, в газожидкостной хроматографии он покрыт тонким слоем жидкой фазы. Жидкая или твердая фазы неподвижны. Подвижной фазой служит газ-носитель, в котором содержится анализируемая проба.

При выполнении газовой хроматографии в нагретый до определенной температуры поток газа-носителя вводят анализируемую пробу. Вещества пробы испаряются и вместе с потоком газа поступают в термостатированную колонку с неподвижной фазой (адсорбентом). В колонке протекают многократные процессы адсорбции и десорбции на твердом носителе или растворения и выделения в жидкой пленке смеси газообразных веществ. Разделение сложной смеси здесь зависит от коэффициентов адсорбции или распределения анализируемых веществ между фазами. На выходе из колонки смесь разделяется на индивидуальные вещества, поступающие с потоком газа на детектор.

В газовой хроматографии существует два различных механизма удерживания компонентов пробы с твердой фазой (газотвердофазная хроматография, ГТХ) или с неподвижной жидкой фазой (газожидкостная хроматография, ГЖХ), которая может быть нанесена на твердый носитель (промежуточный вариант). Эти механизмы действуют и в жидкостной хроматографии (ЖХ), но, помимо того, разделение может быть также обусловлено взаимодействием между растворителем и растворенными компонентами пробы.

В качестве газа-носителя в хроматографии выбирают инертные газы, не взаимодействующие с парами веществ: азот, диоксид углерода, гелий, аргон, водород. При выборе газа-носителя учитывают тип детектора. Если применен катарометр, то используют газы с вы-

сокой теплоемкостью (гелий и водород), обеспечивающие высокую чувствительность детектора.

Газ-носитель перед подачей в хроматограф высушивают и освобождают от примесей. Адсорбенты для газо-твердой хроматографии должны иметь развитую мелкопористую поверхность и определенную степень дисперсности. Наиболее подходящий размер зерен адсорбента 0,1...0,5 мм. В качестве адсорбентов обычно применяют силикагель с пористостью 300...600 м²/г, активированный уголь – 700...1000, оксид алюминия – 100...300 м²/г. Адсорбент подвергают специальной подготовке и очистке. Силикагель обрабатывают раствором NaOH для удаления кислот и высушивают при 400...500⁰C. Оксид алюминия, искусственные и природные силикаты и алюмосиликаты (цеолиты) промывают от примесей и высушивают.

В *газо-жидкостной* хроматографии жидкая фаза находится на твердом носителе. Твердые носители должны иметь малую (микро) пористость (до 20 м²/г), которая мешает четкому разделению (вхождение части жидкой фазы в микропоры). Наиболее удобны в качестве твердых носителей различные модифицированные кремнеземы. Например, хроматон получают методом кальцинирования кремнезема, формуя затем из него шарики диаметром 0,1...0,2 мм, хезасорб готовят из кизельгура, сферохром – из силикатов. Иногда применяют носитель из обожженной дробленой глины (кирпич), промытой и обработанной соответствующим способом.

В качестве неподвижной жидкой фазы применяют многие жидкости. Они должны быть инертными по отношению к компонентам смеси, носителю, термически стойкими, обладать малой вязкостью и незначительной летучестью, иметь достаточную растворяющую способность по отношению к компонентам определяемой газовой смеси. В качестве жидкой фазы часто используют диглицерол для разделения спиртов, фенолов, ароматических анионов; эвтектическую смесь NaNO₃, KNO₃ и LiNO₃ – для высокотемпературных опытов; апиезон (фракция нефти) – для разделения углеводородов; силиконовые полимеры (СКТВ, НСКТ и др.), обладающие высокой термической устойчивостью.

Практическое применение. Широкое применение и большое значение газовой хроматографии в практике вызвано тем, что с ее помощью можно идентифицировать отдельные компоненты сложных газовых смесей и определять их количественно, выполнение анализа не требует больших затрат времени, и метод является достаточно

универсальным. Методом газовой хроматографии анализируют нефтяные и рудничные газы, воздух, продукцию основной химии, нефть и продукты ее переработки.

Хроматография газов используется в биологии и медицине, в технологии переработки древесины, в лесохимии и пищевой промышленности.

17.2. Жидкостно-адсорбционная хроматография была первым серьезно изученным хроматографическим аналитическим методом, предназначенным для выделения природных соединений, таких, как растительные «пигменты», из растворов. Позднее интерес к жидкостной хроматографии надолго угас из-за стремительного развития газовой хроматографии. Однако в последнее время благодаря применению принципиально новых конструкторских разработок началось ее возрождение.

Основное преимущество жидкостной хроматографии перед газовой – возможность осуществлять разделение при более низких температурах, интервал которых ограничивается лишь точками кипения и замерзания растворителя. Это означает, что жидкостная хроматография позволяет разделять термически неустойчивые соединения, например, белки, которые нельзя испарить без разрушения.

Жидкостная хроматография была открыта раньше газовой, но лишь в последние годы она вступила в период исключительно интенсивного развития. По степени разработки теории хроматографического процесса и техники инструментального оформления, по эффективности и скорости разделения жидкостная хроматография вряд ли уступает методу газохроматографического разделения. Однако каждый из этих двух основных видов хроматографии имеет свою преимущественную область применения. Если газовая хроматография пригодна главным образом для анализа, разделения и исследования химических веществ с молекулярной массой 500...600, то жидкостная хроматография может быть использована для веществ с молекулярной массой от нескольких сот до нескольких миллионов, включая предельно сложные макромолекулы полимеров, белка и нуклеиновых кислот.

В жидкостной хроматографии по характеру взаимодействий, протекающих в слое сорбента, различают восемь вариантов, которые, в свою очередь, можно объединить в две основные группы: молекулярную и хемосорбционную хроматографии. К первой группе относят молекулярно-ситовую (гель-фильтрационную), адсорбционно-

жидкостную и жидкостно-жидкостную (распределительную) хроматографии. Для этих вариантов жидкостной хроматографии характерно проявление относительно слабых взаимодействий в системе сорбат-сорбент-растворитель. Ко второй группе принадлежат ионообменная, комплексообразовательная, осадочная, окислительно-восстановительная и аффинная (биоспецифичная) хроматографии с характерными для них достаточно сильными взаимодействиями между сорбатом и сорбентом.

17.3. Тонкослойная хроматография (ТСХ). Метод ТСХ, получивший в настоящее время широкое распространение, был разработан Н. Измайловым и М. Шрайбер в 1938 году.

В методе ТСХ неподвижная твердая фаза тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку. В 2...3 см от края пластинки на стартовую линию вносят пробу анализируемой жидкости и край пластинки погружают в растворитель, который действует как подвижная фаза ЖАХ. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. Диффузия в тонком слое происходит в продольном и поперечном направлениях, поэтому процесс следует рассматривать как двумерный.

Основные элементы установок ТСХ. Подложки для сорбента (пластинки) обычно изготавливают из стекла, алюминиевой фольги или полиэфирной пленки. Одно из достоинств пленки состоит в том, что она прозрачна примерно до 320 нм и это позволяет проводить прямое фотометрирование многих веществ непосредственно в слое.

Сорбент может быть нанесен на подложку в виде пасты (закрепленный слой), тонкого порошка (незакрепленный слой) или быть приготовленным при обжиге силикагеля на стеклянной пластине.

В качестве сорбента в ТСХ применяют силикагели, оксид алюминия, крахмал, целлюлозу и некоторые другие вещества с высокой адсорбционной способностью. Эффективно применяются в качестве сорбентов жидкие иониты и вещества, обладающие ионообменными свойствами и свойствами молекулярных сит.

Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений. Часто применяют смеси растворителей из двух или трех компонентов.

В восходящей хроматографии растворитель поднимается снизу вверх под действием капиллярных сил, в нисходящей – растворитель

передвигается по слою вниз под действием и капиллярных и гравитационных сил. Горизонтальная хроматография выполняется в виде круговой и со свободным испарением растворителя. В круговой хроматографии в центр горизонтально установленной пластинки вносят каплю анализируемой смеси и непрерывно подают растворитель, который под действием капиллярных сил движется в радиальном направлении от центра. Компоненты смеси располагаются в слое в виде концентрических колец.

По окончании хроматографирования непроточным методом зоны на хроматограмме проявляют химическим или физическим способом. При химическом способе пластинку опрыскивают раствором реактива, взаимодействующего с компонентом смеси. После проявления хроматограммы приступают к идентификации веществ и дальнейшему анализу.

17.4. Жидкостно-жидкостная хроматография. ЖЖХ по сути близка к газожидкостной хроматографии. На твердый носитель также наносится пленка жидкой фазы, и через колонку, наполненную таким сорбентом, пропускают жидкий раствор. Жидкость, нанесенную на носитель, называют неподвижной жидкой фазой, а растворитель, передвигающийся через носитель, – подвижной жидкой фазой. ЖЖХ может проводиться в колонке (колоночный вариант) и на бумаге (бумажная хроматография).

Колоночный вариант. Разделение смеси веществ основывается на различии коэффициентов распределения вещества между несмешивающимися растворителями.

Поиск несмешивающихся фаз, обеспечивающих разделение, обычно производится эмпирически на основе экспериментальных данных. Широкое применение в ЖЖХ получили тройные системы, состоящие из двух несмешивающихся растворителей и третьего, растворимого в обеих фазах. Такие системы позволяют получать набор несмешивающихся фаз различной селективности.

Хотя в качестве подвижной и неподвижной фаз выбирают растворители, не смешивающиеся между собой, все же во многих системах наблюдается некоторая взаимная растворимость. Чтобы предотвратить процессы взаимного растворения жидкостей в ходе хроматографирования, подвижную жидкую фазу предварительно насыщают неподвижной.

Эффективность колонки связана с вязкостью, коэффициентом диффузии. С уменьшением вязкости подвижной фазы сокращается

продолжительность анализа, но с увеличением вязкости несколько возрастает эффективность.

Носитель неподвижной фазы должен обладать достаточно развитой поверхностью, быть химически инертным, прочно удерживать на своей поверхности жидкую фазу и не растворяться в применяемых растворителях.

Бумажная хроматография. В бумажной хроматографии применяют специфический носитель, позволяющий обходиться без колонки. Таким носителем является специальная хроматографическая бумага.

Хроматографическая бумага должна быть химически чистой, нейтральной, инертной по отношению к компонентам раствора и подвижному растворителю и быть однородной по плотности. Имеют значение также такие свойства, как структура молекул целлюлозы в бумаге, набухаемость, ориентация волокна и другие, влияющие на скорость движения растворителя и на иные характеристики процесса.

Для разделения водорастворимых веществ в качестве подвижной фазы обычно берут органический растворитель, а в качестве неподвижной фазы – воду. Если вещество растворимо в органических растворителях, вода используется уже в качестве подвижной фазы, а органический растворитель является неподвижной фазой.

По технике выполнения различают следующие виды бумажной хроматографии: одномерную, двумерную, круговую и электрофоретическую. Для получения двумерных хроматограмм хроматографирование производят дважды во взаимно противоположных направлениях.

Весьма эффективным оказалось сочетание хроматографии и электрофореза, т.е. получение электрофоретических хроматограмм на бумаге. Воздействие электрического поля можно использовать или одновременно с хроматографированием, или последовательно, т.е. сначала провести электрофорез, а затем хроматографирование.

Методами распределительной жидкостной хроматографии успешно анализируют смеси катионов в неорганическом качественном анализе, смеси аминокислот и других органических кислот, смеси красителей.

17.5. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Хроматографирование на колонке – длительный процесс, поскольку продвижение через пористый носитель под действием силы тяжести очень мало. Для ускорения процесса хроматографирование проводят под

давлением. Такой метод называют высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЖХ), он позволил значительно сократить время анализа. На рисунке 1 представлена принципиальная схема жидкостного хроматографа с насосом для введения подвижной фазы под давлением. Однако при повышении скорости потока не успевает устанавливаться равновесие между фазами. Скорость установления равновесия контролируется в основном диффузией веществ, которая в жидкостях протекает очень медленно.

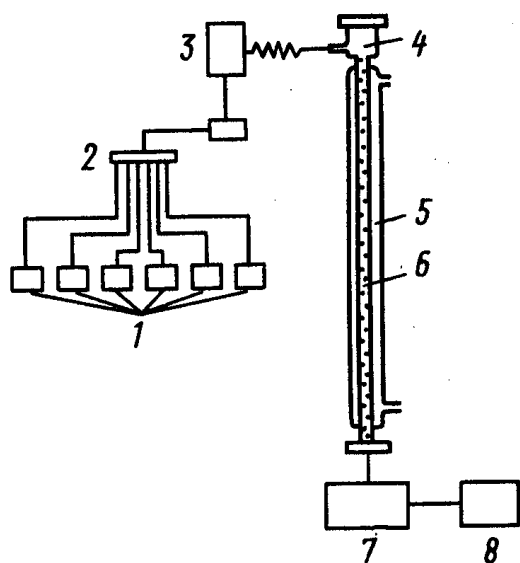


Рис.1. Схема высокоэффективного жидкостного хроматографа: 1–резервуары для растворителей; 2–многоходовой клапан; 3– насос; 4– ввод пробы; 5–термостатированная камера; 6- колонка; 7–детектор; 8–самописец

Чтобы свести к минимуму влияние диффузии и ускорить массообмен, нужно, чтобы гранулы носителя были как можно меньше, а пленка нанесенного растворителя как можно тоньше. При этом уменьшаются коэффициенты A и C в уравнении Ван-Деемтера, и тем самым вместо увеличения наблюдается уменьшение высоты эквивалентной теоретической тарелки при повышении скорости потока.

17.6. Гель-хроматография. Это вид хроматографии, основанный на использовании различия в размерах молекул. Его называют также гель-фильтрацией или ситовой хроматографией. Неподвижной фазой в гель-хроматографии является растворитель, находящийся в порах геля, а подвижной – сам растворитель, т.е. и подвижную и неподвижную фазы составляет одно и то же вещество или одна и та же смесь веществ.

В процессе гель-хроматографирования могут быть отделены крупные молекулы, которые гелем не сорбируются, так как их разме-

ры превышают размеры пор, от мелких, которые проникают в поры, а затем могут быть элюированы.

Применяемые на практике гели подразделяют на мягкие, полужесткие и жесткие. Мягкими гелями являются высокомолекулярные органические соединения с незначительным числом поперечных связей. Это – сефадексы, агарочные гели, крахмал. Фактор емкости – 3. Полужесткие гели получают путем полимеризации. Большое распространение получили стирогели. Фактор емкости от 0,8 до 1,2. К жестким гелям относят силикагели и часто пористые стекла, хотя они и не являются гелями. Фактор емкости – 0,8...1,1.

Растворители гель-хроматографии должны растворять все компоненты смеси, смачивать поверхность геля и не адсорбироваться на ней.

Практическое применение гель-хроматографии связано с разделением смеси высокомолекулярных соединений, хотя нередко они используются для разделения и низкомолекулярных, так как разделение этим методом возможно при комнатной температуре.

17.7. Ионообменная хроматография. Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Широкое применение ионообменных процессов в практике началось после создания синтетических ионообменников, так называемых ионообменных смол или ионитов.

Применяемые в настоящее время синтетические ионообменники лишены многих недостатков, присущих естественным ионообменникам, и обладают рядом важных достоинств: они имеют высокую обменную емкость и воспроизводимые ионообменные и другие свойства, устойчивы к действию кислот и оснований, не разрушаются в присутствии многих окислителей и восстановителей. Обычно синтетический ионообменник представляет собой высокополимер. Известны синтетические неорганические иониты, например, различные пермутиты, активированный оксид алюминия, гели на основе соединений железа или соединений циркония.

Типы ионообменных смол. В зависимости от знака заряда функциональных групп ионообменные смолы являются катионитами или анионитами. Катионы содержат кислотные функциональные группы [$-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)$], поэтому каркас катионита, несущий фиксированные отрицательные заряды, заряжен отрицательно. Отрицательные заряды каркаса компенсируются положи-

тельными зарядами противоионов, так что в целом катионит остается нейтральным. Однако противоионы, в данном случае катионы, в отличие от функциональных групп каркаса обладают подвижностью и могут переходить в раствор в обмен на эквивалентное количество ионов из раствора.

Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные – NR_3^+ , третичные – NR_2H^+ или первичные – NH_3^+ аммониевые, пиридиновые или другие основания, а в качестве подвижных противоионов выступают анионы.

Важной характеристикой ионообменника является его обменная емкость, определяемая в первом приближении числом функциональных групп каркаса и степенью их ионизации при данном рН раствора. Обменную емкость ионита численно можно выразить количеством молей эквивалента противоиона на единицу массы или объема смолы.

Емкость, найденную в статических условиях, когда навеску смолы помещают в раствор насыщающего иона достаточной концентрации и выдерживают при встряхивании до полного насыщения, называют статической обменной емкостью. Величину емкости, полученную в динамических условиях при пропускании насыщающего раствора через колонку с ионитом, называют динамической обменной емкостью. Эта емкость ионита, определяемая по первому появлению насыщающего иона в вытекающем растворе. Полная обменная емкость находится по полному насыщению ионита данным ионом.

Практическое применение. Методы ионообменной хроматографии используются преимущественно для разделения ионов. Количественные определения компонентов после разделения могут быть выполнены любым подходящим методом. Простейшая методика ионообменного разделения состоит в поглощении компонентов смеси ионитом и последовательном элюировании каждого компонента подходящим растворителем.

17.8. Ионная хроматография. Это один из вариантов разделения на ионитах, характеризующийся более высокоэффективной техникой, чем обычная ионообменная хроматография. В методе ионной хроматографии используются поверхностно-слойные сорбенты с небольшой емкостью ($10^{-2} \dots 10^{-1}$ ммоль/г) и небольшим размером частиц (5...50 мкм), повышенное давление на входе в колонку (2...5 Мпа) и высокочувствительные детекторы с автоматической записью сигнала.

Для ионной хроматографии характерны экспрестность, удобство работы и более высокая разделительная способность.

Методы ионной хроматографии. В ионной хроматографии используют два основных метода: одноколоночный и двухколоночный.

В одноколоночной анионной хроматографии применяют элюенты с низкой электрической проводимостью. В этом случае регистрируются так называемые отрицательные пики, которые появляются вследствие уменьшения электрической проводимости при замене гидроксид-иона в растворе на какой-либо анион. В катионной хроматографии элюирование проводят разбавленным раствором азотной или другой минеральной кислоты. Здесь также получают отрицательные пики как результат замены ионов H^+ , имеющих высокую подвижность, на какой-либо катион.

В двухколоночном методе используется две колонки: разделительная и компенсационная. Для разделения применяют колонки с малой емкостью: в качестве элюентов при анализе анионов используют гидроксиды щелочных металлов и соли слабых кислот, а при анализе катионов – азотную или другую минеральную кислоту. В анионной хроматографии компенсационная колонка заполняется сильнокислотным катионитом, при пропускании через который щелочной раствор нейтрализуется. В катионной хроматографии компенсационную колонку с той же целью заполняют сильноосновным анионитом. Электрическая проводимость раствора на выходе из компенсационной колонки определяется главным образом ионами анализируемого образца.

Практическое применение. Методами ионной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в продуктах технологической переработки в пищевой, фармацевтической и др. отраслях промышленности. Известны методики определения галогенидов, нитрата, нитрита, сульфата, ацетата и т.д., всего свыше 70 анионов неорганических и органических кислот. Число катионов значительно меньше. Методами ионной хроматографии определяют главным образом катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония. Определение многих других катионов оказывается ненадежным, так как они выпадают в осадок в компенсационной колонке с сильноосновной смолой. Ионная хроматография успешно применяется в анализе объектов окружающей среды (атмосферы, воды и т.д.), в клинических исследованиях и многих отраслях промышленности.

Контрольные вопросы

1. Какие принципы лежат в основе газо-жидкостной и газо-адсорбционной хроматографии?
2. Каковы области применения, достоинства и недостатки методов адсорбционной хроматографии?
3. Какие требования предъявляются к жидкой фазе в газо-жидкостной хроматографии?
4. Какие вещества используются в качестве жидкой фазы, в качестве твердого носителя?
5. В чем сущность ионообменной хроматографии?

Практическое задание. Определите, какое вещество выйдет из колонки первым, если коэффициент распределения K для вещества A в данной хроматографической колонке больше, чем для вещества B .

Лекция № 18

РАДИОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

План

- 18.1. Теоретические основы.
- 18.2. Взаимодействие радиоактивного излучения с веществом и счетчики излучения.
- 18.3. Оптимальное время регистрации.
- 18.4. Методики анализа, основанные на измерении радиоактивности.
- 18.5. Практическое применение.
- 18.6. Общая характеристика методов.

18.1. Теоретические основы. Открытие радиоактивности относится к 1896 году, когда Беккерель обнаружил, что уран самопроизвольно испускает излучение, названное им радиоактивным.

Радиоактивное излучение возникает при самопроизвольном распаде атомного ядра. Известно несколько типов радиоактивного распада и радиоактивного излучения.

α -Распад. Распад ядра с выделением α -частиц, которые являются ядрами He^{2+} .

В соответствии с законом радиоактивного смещения, при α -распаде получается атом, порядковый номер которого на две едини-

цы, а атомная масса на четыре единицы меньше, чем у исходного атома.

Проникающая способность α -частиц мала. Они поглощаются листом писчей бумаги или тканью одежды, их средние пробеги на воздухе не превышают 10 см.

β -Распад. Различают несколько видов β -распада: электронный β -распад, позитронный β -распад, K -захват. При электронном β -распаде нейтрон внутри ядра превращается в протон. При испускании отрицательно заряженной β -частицы порядковый номер элемента возрастает на единицу, а атомная масса практически не меняется. При позитронном β -распаде из атомного ядра выделяется позитрон, а протон внутри ядра превращается в нейтрон. Продолжительность жизни позитрона невелика, так как при столкновении его с электроном происходит аннигиляция, сопровождающаяся испусканием γ -квантов.

При K -захвате ядро атома захватывает электрон из близлежащей электронной оболочки (из K -оболочки) и один из протонов ядра превращается в нейтрон. На свободное место в K -оболочке переходит один из электронов внешней оболочки, что сопровождается испусканием жесткого рентгеновского излучения.

Спонтанное деление. Оно характерно для элементов периодической системы Д.И. Менделеева с $Z > 90$. При спонтанном делении тяжелые атомы делятся на осколки, которыми обычно являются элементы середины таблицы Д.И. Менделеева. Спонтанное деление и α -распад ограничивают получение новых трансурановых элементов. Поток α и β -частиц называют соответственно α - и β -излучением.

В результате радиоактивного распада получаются элементы, которые по заряду ядер (порядковому номеру) должны быть помещены в уже занятые клетки периодической системы элементами с таким же порядковым номером, но другой атомной массой. Это так называемые изотопы. По химическим свойствам их принято считать неразличимыми, поэтому смесь изотопов обычно рассматривается как один элемент. Неизменность изотопного состава в подавляющем большинстве химических реакций иногда называют законом постоянства изотопного состава.

Единицей активности изотопа является беккерель (Бк), равный активности нуклида в радиоактивном источнике, в котором за время 1 с происходит один акт распада.

γ -Излучение. γ -Излучение может сопровождать различные виды распада, а при изомерном переходе будет единственным видом излучения.

Ядра одного и того же элемента могут существовать в основном и возбужденном (метастабильном) состояниях. Ядра, находящиеся в возбужденном состоянии, называют изомерными и обозначают буквой m , поставленной после массового числа. Переход ядра с возбужденного уровня на основной называют изомерным переходом, который сопровождается испусканием γ -кванта.

В отличие от α -, β^- и β^+ -частиц, которые непосредственно ионизируют вещество среды (ионизирующее излучения), γ -кванты вызывают ионизацию в веществе за счет вторичных электронов, образующихся в результате первичных процессов взаимодействия γ -квантов с веществом среды. К таким процессам относят: фотоэффект, комптоновское рассеивание и образование пар электрон-позитрон.

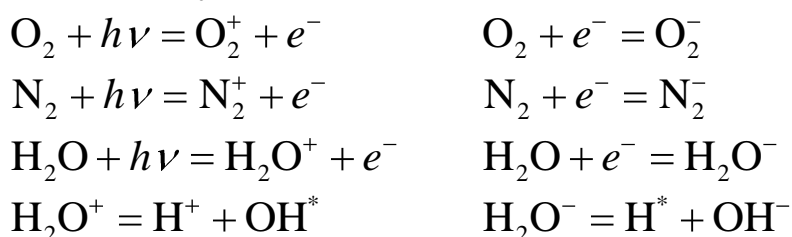
Фотоэффект заключается в том, что γ -квант, взаимодействуя с атомами или молекулой, выбивает из них электрон. При этом γ -квант полностью поглощается, а вся его энергия передается электрону.

В процессе *комптоновского рассеивания* γ -квант передает лишь часть своей энергии электрону, а вместо первичного γ -кванта появляется рассеянный, с меньшей энергией. При энергиях γ -квантов более 1,02 МэВ (такова энергия, эквивалентная массе покоя пары электрон-позитрон) взаимодействие с силовым полем ядер может привести к образованию *пары электрон-позитрон* с полным поглощением γ -кванта. Однако следует помнить, что позитроны замедляются веществом и могут взаимодействовать с электронами среды, давая аннигиляционное γ -излучение.

Относительный вклад каждого из трех процессов в ослабление γ -излучения зависит от энергии фотонов и порядкового номера вещества-поглотителя. По мере возрастания энергии γ -квантов резко уменьшается вероятность комптоновского рассеивания, а вероятность эффекта образования пар возрастает с увеличением энергии фотонов, начиная с энергии 1,02 МэВ.

18.2. Взаимодействие радиоактивного излучения с веществом и счетчики излучения. В результате взаимодействия радиоактивного излучения с веществом происходят ионизация и возбуждение атомов и молекул вещества, через которое оно проходит. Излучение производит также световое, фотографическое, химическое и биологическое

действие. Например, первичным результатом действия радиоактивного излучения на воздух является появление ионов:



Образующиеся при протекании этих процессов радикалы H^* и OH^* обладают сильным физиологическим действием – при больших дозах они являются одной из причин лучевой болезни, малокровия и т.д., так как энергично взаимодействуют с ферментами и составными частями крови. Опасность радиоактивного воздействия возрастает вследствие того, что организм не обладает болевыми реакциями на действие радиоактивного излучения. Быстрое превращение этих частиц в безопасные для человеческого организма является одним из эффективных приемов борьбы с лучевой болезнью.

Радиоактивное излучение вызывает большое число химических реакций в газах, растворах, твердых веществах. Их обычно объединяют в группу радиационно-химических реакций. Радиоактивное излучение вызывает разнообразные радиохимические превращения различных органических соединений – аминокислот, кислот, спиртов, эфиров и т.д.

В зависимости от принципа действия счетчики радиоактивных излучений подразделяют на несколько групп.

Ионизационные счетчики. Их действие основано на возникновении ионизации или газового разряда, вызванного ионизацией при попадании в счетчик радиоактивных частиц или γ -квантов. Среди десятков приборов, использующих ионизацию, типичным являются ионизационная камера и счетчик Гейгера-Мюллера, который получил наибольшее распространение в химико-аналитических и радиохимических лабораториях. Для радиохимических и других лабораторий промышленностью выпускаются специальные счетные установки.

Сцинтилляционные счетчики. Действие этих счетчиков основано на возбуждении атомов сцинтиллятора γ -квантами или радиоактивной частицей, проходящей через счетчик. Возбужденные атомы, переходя в нормальное состояние, дают вспышку света.

В начальный период излучения ядерных процессов визуальный счет сцинтилляций сыграл большую роль, однако в дальнейшем он был вытеснен более совершенным счетчиком Гейгера-Мюллера. В

настоящее время сцинтилляционный метод вновь стал широко применяться уже с использованием фотоумножителя.

Черенковские счетчики. Действие этих счетчиков основано на использовании эффекта Черенкова, который состоит в излучении света при движении заряженной частицы в прозрачном веществе, если скорость частиц превышает скорость света в данной среде. Факт сверхсветовой скорости частицы в данной среде, конечно, не противоречит теории относительности, поскольку скорость света в какой-либо среде всегда меньше, чем в вакууме. Скорость движения частицы в веществе может быть больше скорости света в этом веществе, оставаясь в то же время меньше скорости света в вакууме в полном соответствии с теорией относительности. Счетчики Черенкова применяются для исследовательских работ с очень быстрыми частицами, для исследований в космосе и т.д., поскольку с их помощью может быть определен ряд других важных характеристик частиц (их энергия, направление движения и др.).

18.3. Оптимальное время регистрации. Для определения радиоактивности препарата необходимо измерить скорости счета фона I_{ϕ} и препарата с фоном I_c , а затем по разности определить скорость счета препарата. Таким образом, общее время измерения:

$$t = t_{\phi} + t_c.$$

Возникает задача выбора оптимального соотношения между временами счета фона и препарата с фоном, которое обеспечивало бы минимальную погрешность при измерениях.

В предположении, что разброс результатов обусловлен только статистическим характером распада и колебаний фона, можно использовать соответствующие формулы, приведенные в рекомендованной литературе. В общем случае удобно использование таблиц, где приводится суммарное число импульсов N , которое должно быть зарегистрировано при измерении препарата с фоном и фона в зависимости от заданной точности получаемого результата и соотношения скоростей счета препарата с фоном и фона.

В таблице 1 приведены величины I_c и I_{ϕ} для различных значений I_c/I_{ϕ} и относительных погрешностей 3, 5 и 10% при 95%-й доверительной вероятности. Рассмотрим использование таблицы на конкретном примере.

В результате предварительного определения скорости счета препарата с фоном и фона были получены следующие результаты: $I_c = 1190$ имп·мин⁻¹ и $I_{\phi} = 40$ имп·мин⁻¹. Рассчитаем необходимую про-

должительность измерений I_c и I_ϕ для относительной погрешности 3%. Отношение $I_c/I_\phi = 1190/40 \approx 30$.

Из таблицы 2 для $I_c/I_\phi = 30$ и $\delta = 3\%$ находим, что $N_c = 5400$ имп и $N_\phi = 40$ имп. Отсюда

$$t_c = \frac{N_c}{I_c} = \frac{5400}{1190} = 4,54 \approx 5 \text{ мин} .$$

Таблица 1.

Определение суммарного числа импульсов, обеспечивающего заданную точность регистрации ($P=0,95\%$)

I_c/I_ϕ	$\delta_{0,95}=3\%$		$\delta_{0,95}=5\%$		$\delta_{0,95}=10\%$	
	N_ϕ	N_c	N_ϕ	N_c	N_ϕ	N_c
1,3	110000	150000	37000	54000	9200	14000
1,5	38000	70000	14000	26000	3500	6300
1,7	21000	45000	7300	16000	1900	4000
2,0	11000	30000	3700	11000	930	2700
3,0	3000	16000	1100	5500	270	1400
5,0	860	9800	310	3500	80	870
7,0	430	8000	160	2900	40	720
10,0	220	7000	80	2500	20	630
20,0	70	6000	30	2200	6	540
30,0	40	5400	12	2000	3	490
50,0	15	5100	6	1900	—	460
100,0	5	4800	—	1800	—	430
500,0	—	4500	—	1700	—	410

Таблица 2.

Чувствительность определения радиоактивных изотопов с различными значениями $T_{1/2}$

$T_{1/2}$	Число атомов	Число молей
1 час	$1,7 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{-20}$
1 день	$4,2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^{-19}$
1 месяц	$1,2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{-17}$
1 год	$1,5 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{-16}$
10^3 лет	$1,5 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{-13}$
10^9 лет	$1,5 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{-7}$

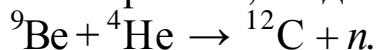
Здесь рассмотрены только погрешности, связанные со статистическим характером радиоактивного распада. В действительности же

при любом методе анализа результаты измерений отягощены и другими погрешностями, которые необходимо учитывать при определении погрешности по закону накопления ошибок.

18.4. Методики анализа, основанные на измерении радиоактивности. *Использование естественной радиоактивности в анализе.* Элементы, имеющие естественную радиоактивность, могут быть определены по этому свойству количественно. Это U, Th, Ra, Ac, K и др., всего более 20 элементов. Например, калий можно определить по его радиоактивности в растворе при концентрации 0,05 М. Определение различных элементов по их радиоактивности обычно производят с помощью градуировочного графика, показывающего зависимость активности от процентного содержания определяемого элемента или методом добавок.

Большое значение имеют радиометрические методы в поисковой работе геологов, например, при разведке месторождений урана.

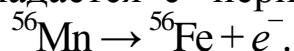
Активационный анализ. При облучении нейтронами, протонами и другими частицами высокой энергии многие нерадиоактивные элементы становятся радиоактивными. Активационный анализ основан на измерении этой радиоактивности. Хотя в принципе для облучения могут быть использованы любые частицы, наибольшее практическое значение имеет процесс облучения нейтронами. Применение для этой цели заряженных частиц связано с преодолением более значительных технических трудностей, чем в случае нейтронов. Основными источниками нейтронов для проведения активационного анализа являются атомный реактор и так называемые портативные источники (радиевобериллиевый и др.). В последнем случае α -частицы, получившиеся при распаде какого-либо α -активного элемента (Ra, Rn и т. д.), взаимодействуют с ядрами бериллия, выделяя нейтроны:



Нейтроны вступают в ядерную реакцию с компонентами анализируемой пробы, например,



Радиоактивный ${}^{56}\text{Mn}$ распадается с периодом полураспада 2,6 ч:



Для получения информации о составе образца некоторое время измеряют его радиоактивность и анализируют полученную кривую. При проведении такого анализа необходимо располагать надежными данными о периодах полураспада различных изотопов с тем, чтобы провести расшифровку суммарной кривой.

На практике обычно используют относительный метод анализа, когда в одинаковых условиях облучают анализируемый образец и эталон с известным содержанием определяемого элемента, что существенно упрощает анализ. Во многих случаях образец после облучения переводят в раствор, производят химическое выделение интересующих компонентов путем экстракции, хроматографии, осаждения или другим методом и определяют активность продуктов разделения. Операции химического разделения значительно расширяют возможность метода, повышают селективность, однако это имеет реальное значение лишь для изотопов с не слишком малым периодом полураспада.

Другим вариантом активационного анализа является метод γ -спектроскопии, основанный на измерении спектра γ -излучения образца. Энергия γ -излучения является качественной, а скорость счета – количественной характеристикой изотопа. Измерения производят с помощью многоканальных γ -спектрометров со сцинтилляционными или полупроводниковыми счетчиками. Это значительно более быстрый и специфичный, хотя и несколько менее чувствительный метод анализа, чем радиохимический.

Важным достоинством активационного анализа является его высокая чувствительность. С его помощью может быть обнаружено при благоприятных условиях до 10^{-13} - 10^{-15} г вещества. В некоторых специальных случаях удавалось достигнуть еще более высокой аналитической чувствительности. Например, с его помощью контролируют чистоту кремния и германия в промышленности полупроводников, обнаруживая содержание примесей до 10^{-8} - 10^{-9} %. Такие содержания никаким другим методом, кроме активационного, определить невозможно. При получении тяжелых элементов периодической системы, таких, как менделевий и курчатовий, исследователям удавалось считать почти каждый атом полученного элемента.

Основным недостатком активационного анализа является громоздкость источника нейтронов, а также нередко длительность самого процесса получения результатов.

Применение активационного анализа позволило решить многие геохимические и общенаучные проблемы, например, связанные с установлением возраста минералов и образцов органического происхождения.

Интересным примером применения активационного анализа является предложенный недавно быстрый способ обнаружения взрыв-

чатки. Как известно, в качестве взрывчатых веществ обычно используют различные нитросоединения. Способ обнаружения основан на том, что взрывчатка наряду с ^{14}N содержит некоторое количество ^{15}N , который при облучении нейтронами превращается в ^{16}N . Этот изотоп имеет период полураспада 7 с и при его распаде кроме β -частиц происходит испускание γ -квантов определенной энергии. Появление β -квантов с энергией, характерной для распада ^{16}N после облучения вещества нейтронами, является сигналом о наличии азотсодержащего вещества, возможно, взрывчатки. Очень ценные результаты дает активационный анализ в криминалистике, судебной химии и т. д.

Метод изотопного разбавления. Его идею лучше всего рассмотреть на конкретном примере. При определении свинца методом изотопного разбавления в анализируемый раствор, содержащий x г свинца, вводят небольшое известное количество радиоактивного изотопа Pb^* , в результате чего раствор приобретает активность A^0 . Какое-то количество полученного раствора осаждают раствором сульфата и получают m г осадка PbSO_4 с активностью A . Если радиоактивный изотоп вводился в анализируемый раствор без носителя, то из пропорции

$$\frac{x - A_0}{mF - A} \Big| x = mF \frac{A_0}{A}, \quad (1)$$

где F — фактор пересчета PbSO_4 на Pb .

Если изотоп вводился с носителем, то

$$\frac{x + m' - A_0}{mF - A} \Big| x = \frac{mFA_0 - Am'}{A} = mF \frac{A_0}{A} - m', \quad (2)$$

где m' — масса радиоактивного препарата с носителем.

При $m' = 0$ (изотоп без носителя) соотношение (2) переходит в (1). Как видно, пропорциональность активности изотопа количеству определяемого компонента позволяет получить точный результат и без достижения полноты осаждения, что является существенным достоинством метода изотопного разбавления.

Определение активности осадка часто нежелательно из-за адсорбции, самопоглощения и других явлений, искажающих истинную величину активности, поэтому обычно определяют активность раствора после отделения осадка. Если A_1 и V_1 — удельная активность и объем раствора до осаждения, а A_2 и V_2 — после него, то, очевидно, активность осадка A будет равна

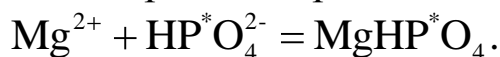
$$A = A_1V_1 - A_2V_2.$$

Применение метода изотопного разбавления предполагает, что закон постоянства изотопного состава элементов соблюдается, химические свойства радиоактивного и неактивного изотопов неразличимы и реакции изотопного обмена радиоизотопа с «третьими» компонентами смеси не происходят.

Метод изотопного разбавления открывает новые возможности в анализе сложных смесей и элементов, близких по своим химико-аналитическим свойствам. В методе изотопного разбавления проводят неполное осаждение и, используя измерения активности, находят содержание анализируемого элемента с достаточной точностью. Аналогичный прием используется также при анализе различных смесей органических веществ.

Для выделения анализируемого компонента в методе изотопного разбавления наряду с осаждением используются также экстракция, хроматография и другие методы разделения, а для определения количества выделенного компонента применяют спектральные, электрохимические и другие методики.

Радиометрическое титрование. При радиометрическом титровании индикаторами являются радиоактивные изотопы элементов. Например, при титровании фосфата магнием в анализируемый раствор вводят небольшое количество фосфата, содержащего радиоактивный P^* . При титровании протекает реакция



До точки эквивалентности активность раствора будет резко убывать, так как радиоактивный $HP^*O_4^{2-}$ из раствора будет переходить в осадок. После т. э. активность раствора будет оставаться практически постоянной и очень небольшой.

Добавление гидрофосфата к раствору Mg^{2+} до т. э. практически не будет вызывать увеличения активности раствора, так как радиоактивный изотоп P^* будет переходить в осадок $MgHP^*O_4$. После т. э. активность раствора начинает возрастать пропорционально концентрации гидрофосфата.

Реакции радиометрического титрования должны удовлетворять требованиям, обычно предъявляемым к реакциям титриметрического анализа (скорость и полнота протекания реакции, постоянство состава продукта реакции и т.д.). Очевидным условием применимости реакции в данном методе является также переход продукта реакции из анализируемого раствора в другую фазу с тем, чтобы устранить помехи при определении активности раствора. Этой второй фазой часто

является образующийся осадок. Известны методики, где продукт реакции экстрагируется органическим растворителем. Например, при титровании многих катионов дитизином в качестве экстрагента применяют хлороформ или тетрахлорид углерода. Применение экстракции позволяет более точно установить точку эквивалентности, так как в этом случае для ее определения можно измерять активность обеих фаз.

Эффект Мессбауэра. Эффект открыт в 1958 году. Р.П. Мессбауэром. Под этим названием часто объединяют явления испускания, поглощения и рассеяния γ -квантов ядрами атомов без затраты энергии на отдачу ядер. Обычно исследуется поглощение γ -излучения, поэтому эффект Мессбауэра часто называют также γ -резонансной спектроскопией (ГРС).

При испускании γ -квантов ядро атома возвращается в нормальное состояние. Однако энергия испускаемого излучения будет определяться не только разностью энергетических состояний ядра в возбужденном и нормальном состояниях. Вследствие закона сохранения импульса ядро испытывает так называемую отдачу. Это приводит к тому, что в случае газообразного атома энергия испускаемого излучения будет меньше, чем в случае, когда излучатель будет находиться в твердом теле. В последнем случае потери энергии на отдачу уменьшаются до пренебрежимо малого значения. Таким образом, γ -кванты излучения, испускаемого без отдачи, могут поглощаться невозбужденными атомами того же элемента. Однако различие в химическом окружении ядра-излучателя и ядра-поглотителя вызывает некоторую разницу в энергетических состояниях ядер, достаточную, чтобы резонансное поглощение γ -квантов не происходило. Разницу в энергетических состояниях ядер количественно компенсируют с помощью эффекта Доплера, в соответствии с которым частота излучения (в данном случае энергия γ -квантов) зависит от скорости движения. При некоторой скорости движения излучателя (или поглотителя, так как значение имеет лишь их относительная скорость перемещения) наступает резонансное поглощение. Зависимость интенсивности поглощения γ -квантов от скорости движения называют спектром Мессбауэра. Спектр Мессбауэра является очень важной характеристикой вещества. Он позволяет судить о природе химической связи в исследуемых соединениях, их электронной структуре и других особенностях и свойствах.

18.5. Практическое применение. Применение радиоактивности в аналитической химии весьма многообразно. Измерение радиоактивности широко применяют в научно-исследовательских целях: для исследования механизмов химических реакций, определения растворимости малорастворимых соединений, исследования процессов разделения и для решения многих других задач, включая определение важнейших физико-химических констант (констант устойчивости координационных соединений, констант ионообменных процессов и т.д.).

Эффект Мессбауэра в аналитической химии имеет ограниченное применение. Он используется, например, для открытия примесных атомов, если атомы основной решетки не мешают прохождению резонансного γ -излучения. Мессбауэровская спектроскопия имеет большие потенциальные аналитические возможности как метод неразрушающего анализа и как один из эффективных методов определения валентного состояния и степени окисления элементов.

18.6. Общая характеристика метода. Основными достоинствами аналитических методов, основанных на измерении радиоактивного излучения, являются низкий порог обнаружения анализируемого элемента и широкая универсальность. Радиоактивационный анализ имеет абсолютно низкий порог обнаружения среди всех других аналитических методов (10^{-15} г). Достоинством некоторых радиометрических методик является анализ без разрушения образца, а методов, основанных на измерении естественной радиоактивности, – быстрота анализа. Ценная особенность радиометрического метода изотопного разведения заключена в возможности анализа смеси близких по химико-аналитическим свойствам элементов, таких, как цирконий + гафний, ниобий + тантал и др.

Дополнительные осложнения в работе с радиоактивными препаратами обусловлены токсичными свойствами радиоактивного излучения, которые не вызывают немедленной реакции организма и тем самым осложняют своевременное применение необходимых мер. Это усиливает необходимость строгого соблюдения техники безопасности при работе с радиоактивными препаратами. В необходимых случаях работа с радиоактивными веществами происходит с помощью так называемых манипуляторов в специальных камерах, а сам аналитик остается в другом помещении, надежно защищенном от действия радиоактивного излучения.

Контрольные вопросы

1. На чем основаны методы обнаружения радиоактивного излучения?
2. Каковы устройство и принцип работы основных счетчиков радиоактивного излучения?
3. Как используется естественная радиоактивность в аналитических целях?
4. В чем сущность активационного анализа?
5. Чем отличаются радиохимические методы анализа от радиометрических?
6. В чем сущность эффекта Мессбауэра?
7. На каких механизмах взаимодействия излучений с веществом основаны важнейшие методы регистрации излучений?

Лекция № 19

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

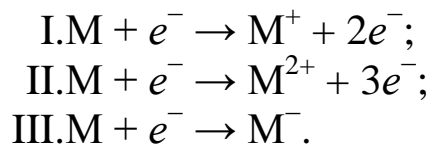
План

- 19.1. Масс-спектрометрия.
 - 19.1.1. Теоретические основы.
 - 19.1.2. Качественный анализ.
 - 19.1.3. Количественный анализ.
 - 19.1.4. Практическое применение.
 - 19.1.5. Общая характеристика метода.
- 19.2. Термический анализ.
 - 19.2.1. Теоретические основы.
 - 19.2.2. Схема установки для термического анализа.
 - 19.2.3. Практическое применение.
 - 19.2.4. Общая характеристика метода.

19.1. Масс-спектрометрия

19.1.1. Теоретические основы. Масс-спектральный анализ основан на способности газообразных ионов разделяться под действием электрических и магнитных полей в зависимости от отношения m/e , где m – масса, e – заряд иона. Ионизация атомов и молекул анализируемого вещества осуществляют чаще всего либо бомбардировкой паров образца электронами средней энергии, либо вакуумной искрой. Для электронной бомбардировки применяют пучки электронов с

энергией 10...100 эВ. Для получения потока электронов нагревают металлическую ленту. Образовавшиеся термоэлектроны ускоряют и пропускают через пары пробы по направлению к аноду, к которому приложено некоторое напряжение. При встрече электронов высокой энергии с молекулами вещества (М) возможны реакции нескольких типов:



В результате первой реакции происходит образование однозарядных положительных ионов. Образование двух и более высокозаряженных ионов, а также захват электрона с образованием отрицательных ионов являются менее вероятными процессами (II и III). По величине m/e определяют массовое число иона, а по интенсивности соответствующего сигнала судят о концентрации ионов.

Принципиальная схема масс-спектрометра приведена на рисунке 19.1.

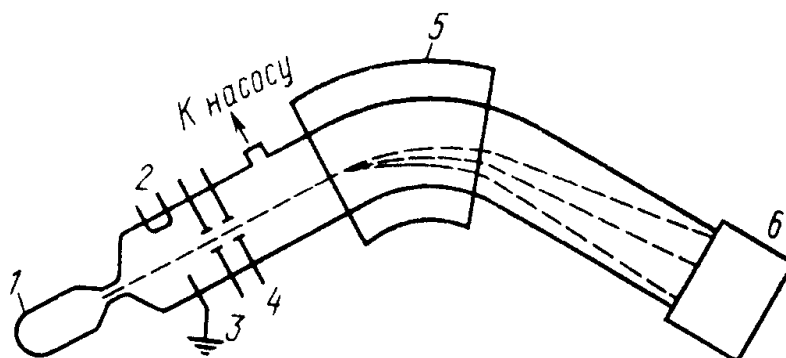


Рис. 1. Принципиальная схема масс-спектрометра:
1 – газообразная проба; 2 – катод; 3 – анод; 4 – ускоряющие пластинки; 5 – магнитное поле; 6 – детектор

В камере анализируемое вещество переводится в газообразное состояние при давлении $10^{-2} - 10^{-3}$ Па. Режим работы камеры устанавливается в зависимости от того, трудно- или легколетучие соединения входят в состав анализируемого образца. При анализе газообразных проб стадия испарения отпадает. Далее молекулярный пучок ионизируется. Нередко для анализа твердых проб применяются источники с поверхностной ионизацией, в которых процессы испарения и ионизации не разделены.

Ионизация молекулярного пучка газообразной пробы может быть вызвана фотонами, ионами, электрическим полем, электронным ударом и другими способами.

Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через ускоряющие пластины, разность потенциалов между которыми достаточно высока (несколько тысяч вольт). Здесь они приобретают энергию eV , а их скорость возрастает до v .

После ускорения в электрическом поле ионы под прямым углом пересекают магнитное поле напряженностью H , подвергаясь действию силы, направленной перпендикулярно движению иона.

Масс-спектр представляют зависимостью в виде спектрограммы или таблицы, содержащей величины m/e и соответствующие им интенсивности. Пропорциональность между экспериментально измеренным V и отношением m/e можно найти путем градуировки по веществу с известным масс-спектром.

19.1.2. Качественный анализ. Качественный масс-спектрометрический анализ основан на измерении массы ионов. Идентификация масс проводится по положению линии на фотопластинке, которое фиксируют, измеряя расстояние между линиями с известной массой и анализируемой линией.

Масс-спектры многих веществ изучены достаточно подробно, и составлены специальные атласы. При использовании таких атласов учитывается, например, что двухзарядный ион с массой 56 дает такую же линию в спектре, как и однозарядный ион с массой 28, а также условия получения спектра – температуру ионного источника, энергию электронов и т.д.

19.1.3. Количественный анализ. Количественные измерения в масс-спектрометрии проводят по току, фиксируемому детектором, или по почернению фотопластинки. В первом случае расчеты основаны на том, что пик ионного тока I пропорционален содержанию компонента или его парциальному давлению: $I = kc = \chi p$, где k и χ – коэффициенты пропорциональности; c – концентрация; p – давление.

19.1.4. Практическое применение. Практическое применение масс-спектрометрии весьма многообразно. Большую роль сыграли измерения масс-спектров при изучении изотопного состава различных веществ. Основные сведения о стабильных изотопах фактически получены с помощью масс-спектрометра.

Масс-спектрометрический метод применяют при анализе твердых, жидких и газообразных проб. Значительное распространение получил он в органической химии для анализа многих классов соединений, в нефтехимии, где масс-спектрометрическим методом анализируют сложные многокомпонентные смеси углеводородов, в технологии неорганических веществ и других областях химической промышленности. Небольшой объем газа, требующийся для анализа, возможность определения всех компонентов смеси без разделения и другие достоинства масс-спектрометрии позволили успешно использовать ее для определения газов в металлах (после вакуумного плавления). Метод применим для анализа металлов, полупроводников и других неорганических и органических веществ. Он позволяет определять примеси на поверхности и по всему объему пробы. Большие перспективы открывает метод, сочетающий хроматографическое разделение и масс-спектрометрическое определение полученных продуктов.

19.1.5. Общая характеристика метода. Масс-спектральный метод характеризуется высокой универсальностью. Он применим для определения почти всех элементов периодической системы со средним пределом обнаружения $10^{-3} \dots 10^{-4}\%$, а при благоприятных условиях и до $10^{-7}\%$. Одним из достоинств метода является возможность одновременного определения нескольких элементов и использование в работе небольших навесок (1 мг и меньше). Погрешность метода составляет 5...10 %.

19.2. Термический анализ

19.2.1. Теоретические основы. Основоположниками термического анализа в современном представлении считают Ле-Шателье и Робертса-Остена, которые применили нагревание для исследования фазового состава вещества.

Основоположником русской термоаналитической школы был академик Н.С. Курнаков, создавший в 1904 году прибор для фоторегистрации кривых нагревания и охлаждения (пирометр).

Современный термин *термический анализ* введен Тамманом. Этот анализ представляет собой метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Происходящие в веществе процессы в результате тепловых изменений регистрируются по отклонениям в скорости нагревания (охлаждения) вещества от заданной программы. Методом термического анализа обнаруживают сам факт протекания процесса, температурный интервал, в

котором он происходит, и его эндо- или экзотермический характер. Совместно с термическим анализом можно вести измерения и регистрацию любых физических и физико-химических характеристик вещества для установления природы наблюдаемого процесса. Такое сочетание методов называют комплексным термическим анализом.

В общем виде термический анализ осуществляют следующим образом. Исследуемый образец помещают в печь и нагревают (или охлаждают) по заданной программе. В процессе нагревания (или охлаждения) непрерывно регистрируют температуру в некоторой точке внутри исследуемого вещества с помощью термоизмерительного прибора визуально или автоматическим регистрирующим прибором.

Результаты эксперимента обычно представляют графически в виде кривых, выражающих зависимость температуры выбранной точки вещества от времени. Эту кривую называют термической кривой, или термограммой. Если в образце при нагревании (или охлаждении) происходят превращения, то на термической кривой появляются характерные изломы, которые называют термическими эффектами.

В основе термического анализа лежит принцип соответствия между процессом, происходящим в образце, и термическим эффектом. Согласно этому принципу всякому превращению в образце, которое можно зафиксировать прибором на термической кривой, должен соответствовать термический эффект.

Если при нагревании вещества происходит экзотермическая реакция, температура образца в момент реакции увеличивается по отношению к обогреваемому пространству (печи); в случае эндотермической реакции температура образца уменьшается по отношению к обогреваемому пространству (печи).

В термическом методе анализа наиболее распространены так называемые кривые нагревания, которые получают с помощью специальной дифференциальной термопары. Обычно дифференциальную кривую нагревания называют кривой ДТА, а сам метод дифференциально-термического анализа – методом ДТА.

Наряду с ДТА применяют метод исследования вещества и процессов, происходящих в нем при нагревании с изменением массы: его называют термовесовым (термогравиметрическим) анализом (ТГА). С помощью данного метода можно установить, какие изменения массы (уменьшение или увеличение) происходят в образце при нагревании, и измерить их величину. Результат этого анализа – термогравиметрическая кривая (термовесовая или кри-

вая изменения массы) – кривая ТГ, которая представляет собой график зависимости изменения массы вещества от температуры.

19.2.2. Схема установки для термического анализа. В литературе упоминается более 250 приборов и приспособлений для термического анализа с различными рабочими параметрами, работающих в различных температурных диапазонах и, как правило, предназначенных для решения той или иной конкретной научной или технической задачи.

Термическая установка-дериватограф позволяет из одной навески на одном и том же листе автоматически получать температурную и дифференциальную кривые потери массы.

Схема, принцип действия и общий вид дериватографа показаны на рисунке 2.

Исследуемое и инертное вещества помещают в тигли специальной формы, которые находятся в печи 1. Тигель с пробой 3 устанавливают на фарфоровой трубке-держателе 5, внутри которой находятся провода дифференциальной термопары, соединенной с зеркальным гальванометром 11, записывающим дифференциальную кривую нагревания ДТА на самописце 12.

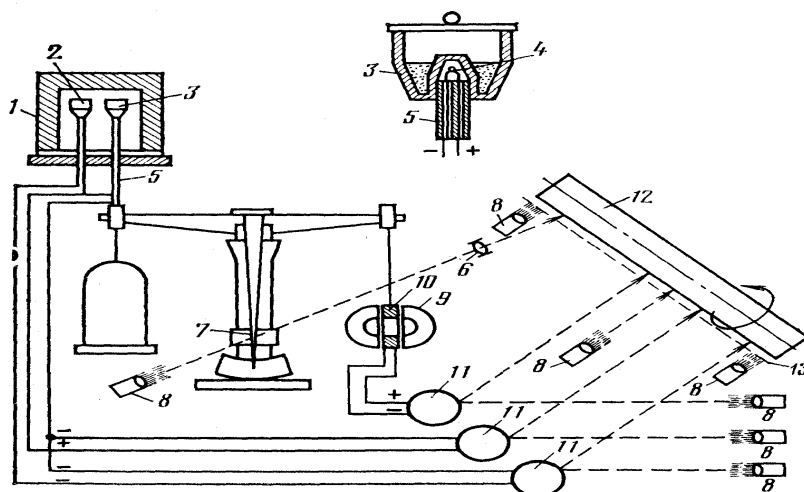


Рис. 2. Схема дериватографа:

1 – печь; 2 – тигель для эталона; 3 – тигель для пробы; 4 – горячий спай термопары; 5 – фарфоровая трубка-держатель термопары и тигля; 6 – фокусирующая линза; 7 – стрелка весов; 8 – осветитель; 9 – постоянный магнит; 10 – электрокатушка; 11 – зеркальные гальванометры; 12 – барабан самописца; 13 – шаблоны для оптического впечатывания шкал

Фарфоровая трубка, держащая тигель с пробой, закреплена на одном конце коромысла весов, а на другом конце коромысла закреплена нить, на которой подвешена электрокатушка 10, свободно двигающаяся между полюсами постоянного магнита 9. Силовое поле магнита индуцирует напряжение, которое пропорционально отклонению стрелки весов. Возникающая в катушке ЭДС подается на зажимы зеркального гальванометра 11, световой сигнал которого на фотобумаге записывает дифференциальную кривую потери массы (ДТГ). Одновременно стрелка весов, отклоняясь, записывает на фотобумаге простую (интегральную) кривую потери массы (ТГ). Зеркальный гальванометр соединен с простой ветвью термопары, горячий спай которой помещен в изучаемое вещество. Температурная кривая также регистрируется на фотобумаге самописца.

Основное отличие дериватографа от других термических установок – тождественность условий опыта. Этого достигают одновременной регистрацией всех кривых на одном листе из одной и той же навески при соответствующих одинаковых температурах нагрева.

Совместное получение простой и дифференциальной кривых потери массы позволяет обнаружить и количественно оценить очень слабые эффекты потери массы в изучаемом веществе.

19.2.3. Практическое применение. С помощью термического анализа устанавливают минералогический состав высокодисперсных фракций почв, а иногда почв в целом. Возможно определение солей в почве в том случае, когда содержание их достаточно велико (3...4 %). Использование термического анализа при изучении гуминовых и фульвокислот, выделенных из различных образцов почв, позволяет устанавливать их зонально-генетические различия, а также получать информацию о структурных характеристиках гумусных соединений.

19.2.4. Общая характеристика метода. Существенным достоинством термометрического метода является его универсальность. Один и тот же термометрический прибор может быть использован для самых различных определений, так как здесь не нужны специфические индикаторы, селективные электроды и т.д. В настоящее время термический анализ квалифицируется как один из наиболее перспективных методов анализа: он обладает высокой точностью, универсальностью и легко может быть автоматизирован.

Контрольные вопросы

1. На чем основан масс-спектрометрический анализ?
2. На чем основан количественный масс-спектрометрический анализ?
3. Указать области практического применения, достоинства и недостатки масс-спектрометрического анализа.
4. В чем сущность термического анализа?
5. Какова область применения термического анализа?

Практическое задание. Начертить схему масс-спектрометра и пояснить назначение отдельных частей прибора. Опишите схему и принцип действия термической установки-дериwатографа.

Лекция № 20

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

План

- 20.1. Теоретические вопросы
- 20.2. Основные приемы кинетических методов анализа.
- 20.3. Практическое применение.
- 20.4. Общая характеристика методов.

20.1. Теоретические основы. В кинетических методах анализа измеряемым свойством системы, на основании которого делают выводы о концентрации вещества, является скорость химической реакции. Пусть, например, вещества А и В реагируют между собой, образуя продукт реакции X:



В начальный момент времени концентрации веществ А и В будут равны соответственно a и b . Концентрация продукта реакции в этот момент, естественно, будет равна нулю. В какой-то момент времени после начала реакции концентрация образующегося продукта X будет равна x , а концентрации исходных веществ будут равны $(a - x)$ и $(b - x)$ соответственно. Скорость химической реакции при данной температуре, как известно, пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ и нередко в степени, отличной от единицы:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x),$$

где k – константа скорости реакции.

Очень быстрые и очень медленные реакции в химико-аналитических целях являются малопригодными. Хотя трудно установить какие-либо жесткие правила или критерии, ограничивающие

применение тех или иных реакций в кинетических методах анализа, все же некоторые пределы применимости можно отметить. Почти повсеместно принято считать, что аналитическая реакция (в кинетических методах ее часто называют индикаторной реакцией) должна продолжаться не менее 1 мин и не более 2 ч. Оптимальным временем для измерения скорости реакции считается 10...15 мин. Указанные пределы в значительной степени условны, поскольку можно в достаточно широких пределах регулировать скорость химической реакции, например, изменением температуры, концентрации реагирующих веществ или введением в раствор катализаторов (или ингибиторов).

Хотя в кинетических методах анализа, в принципе, могут быть использованы любые реакции, скорость которых может быть измерена достаточно точно, все же наиболее часто применяются так называемые каталитические реакции, скорость которых зависит от концентрации катализатора.

20.2. Основные приемы кинетических методов анализа. Концентрация катализатора может быть найдена или непосредственно по скорости реакции, или по времени ее протекания, или по концентрации образующихся продуктов. В зависимости от того, какое свойство или какая характеристика реакции используется для определения концентрации, выделяют метод тангенсов, метод фиксированного времени, метод фиксированной концентрации и метод добавок.

Метод тангенсов. В методе тангенсов измеряют скорость реакции обычно по возрастанию концентрации одного из образующихся продуктов и строят график. Если кинетическая кривая в начальный период протекания реакции имеет линейный характер, применяют дифференциальный вариант метода тангенсов.

График в координатах тангенс угла наклона – концентрация определяемого вещества обычно линейен. При анализе неизвестного раствора измеряют скорость реакции в тех же условиях, в каких она определялась для построения градуировочного графика, определяют $\operatorname{tg}\alpha$ и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого компонента c_x .

Если на кинетической кривой отсутствует линейный участок, применяется интегральный вариант метода.

Для измерения текущей концентрации очень удобны фотометрические методы, так как оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества. При построении кинетической кривой на оси ординат вместо концентрации можно откладывать оп-

тическую плотность. Метод тангенсов с успехом применяется для самых различных реакций, по точности определения он превосходит все остальные варианты кинетических методов.

Метод фиксированного времени. В методе фиксированного времени определяют концентрацию продукта реакции или концентрацию одного из участников реакции за строго определенный промежуток времени. Если, например, продукт реакции окрашен, через определенный промежуток времени измеряют оптическую плотность раствора.

Можно построить градуировочный график в координатах $c_k - x$, где c_k – концентрация определяемого вещества (катализатора), а x – концентрация продукта реакции, образовавшегося за фиксированный отрезок времени. Вполне понятно, что фиксированный отрезок времени сохраняется один и тот же как при построении градуировочного графика, так и при анализе неизвестного раствора. Метод фиксированного времени проще метода тангенсов, однако по точности он ему уступает.

Метод фиксированной концентрации. В методе фиксированной концентрации измеряют время, в течение которого концентрация продукта реакции или одного из реагирующих веществ достигает определенного, заранее заданного значения. Этот метод, по сути, близок методу фиксированного времени. Если глубина протекания реакции невелика, используют дифференциальный вариант.

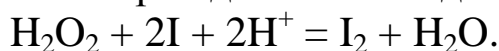
Градуировочный график в методе фиксированной концентрации следует строить в координатах $c_k - 1/t$, где c_k – определяемая концентрация, а t – время, необходимое для достижения заданной концентрации продукта реакции.

При более глубоком протекании реакции используется интегральный вариант. По точности метод фиксированной концентрации близок к методу фиксированного времени и уступает методу тангенсов.

Метод добавок. Этот метод обладает известными достоинствами. Принципиальная сущность его уже рассматривалась при изложении спектрального анализа и фотометрии. При выполнении анализа по методу добавок необходимо провести два измерения: сначала определить скорость реакции в анализируемом растворе, а затем скорость реакции в этом же растворе с добавлением стандартного раствора.

20.3. Практическое применение. Кинетические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью и поэтому часто используются при определении малых и ультрамалых содержаний (до 10^{-8} –

10^{-6} мкг). Особенно эффективным оказалось применение кинетических методов для определения микропримесей в чистых и сверхчистых веществах и материалах. Например, реакция иодида с пероксидом водорода без катализатора идет очень медленно:



В присутствии следов молибдена, вольфрама, циркония, гафния, ниобия, тантала и других элементов она проходит за несколько минут. Скорость реакции легко определяется по возрастанию оптической плотности йодкрахмального раствора в единицу времени. Чувствительность реакции достаточно высока. Например, с ее помощью можно определить 0,01 мкг/мл W, 0,02 мкг/мл Mo.

С помощью кинетических методов анализа в большинстве случаев определяется не общая, а равновесная концентрация реагирующих веществ. В связи с этим кинетические методы успешно применяются для изучения различных равновесий в растворах (комплексобразование, кислотно-основное взаимодействие и др.).

20.4. Общая характеристика методов. Наиболее ценной особенностью кинетических методов является возможность определения элементов при их содержании $10^{-8} \dots 10^{-6}$ мкг, что превосходит соответствующую характеристику спектрального, спектрофотометрического, потенциометрического и многих других методов анализа. Анализ с помощью кинетических методов выполняется быстро и просто, без применения сложных приборов. Кинетическим методом можно определить свыше 40 элементов периодической системы с погрешностью, не превышающей $\pm 10\%$ (отн.). В некоторых случаях кинетические методы обладают достаточной специфичностью, однако, как правило, их специфичность не высока. Специфичность каталитических реакций повышают путем маскировки каталитически активных примесей при введении в анализируемый раствор соответствующих реагентов.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность кинетических методов анализа?
2. Охарактеризовать основные приемы кинетических методов анализа.
3. Указать факторы, влияющие на точность аналитических определений с помощью кинетических методов анализа.
4. Назвать области применения, достоинства и недостатки кинетических методов анализа.
5. Привести кинетическое уравнение радиоактивного распада. Как изменяется радиоактивность во времени?
6. Что называется периодом полураспада?

ВОПРОСЫ ДЛЯ ЭКЗАМЕНА

1. Чувствительность методов анализа.
2. Основные приемы, используемые в ФХМА. Стадии реализации ФХМА.
3. Оптические методы анализа, их классификация и два закона фотометрии.
4. Основные характеристики электромагнитного излучения.
5. Эмиссионный спектральный анализ: общая характеристика и практическое применение.
6. Основные узлы приборов абсорбционной спектроскопии, практическое применение метода.
7. Атомно-абсорбционный спектральный анализ: теоретические основы, основные узлы приборов, практическое применение.
8. Рентгеноспектральные методы анализа: рентгеновские спектры, основные узлы приборов.
9. Конструкции рентгеновских спектральных приборов, практическое применение методов.
10. Радиоспектроскопия, нефелометрия и турбидиметрия и их практическое применение.
11. Рефрактометрия: приборы для определения показателя преломления.
12. Основные рефрактометрические методики анализа и практическое применение метода.
13. Поляриметрия: сущность и приборы для измерений.
14. Поляриметрические методики и практическое применение поляриметрии.
15. Рефрактометрия: сущность, расчеты по формулам практическое применение.
16. Эмиссионный спектральный анализ: основные узлы спектральных приборов.
17. Законы электролиза, потенциал разложения и перенапряжения.
18. Кулонометрическое титрование и практическое применение метода.
19. Масс-спектрометрия, практическое применение.
20. Кондуктометрия: общая характеристика метода.
21. Высокочастотное титрование.
22. Практическое применение кондуктометрии.
23. Полярография, характеристика метода.
24. Схема полярографической установки.

25. Типы реакций в кондуктометрическом титровании.
26. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.
27. Электрическая проводимость растворов.
28. Потенциометрическое титрование: достоинства и недостатки, практическое применение.
29. Ионоселективные электроды.
30. Схема установки для электролиза.
31. Прямая потенциметрия и определение рН.
32. Прямая полярография, практическое применение.
33. Стандартный и исследуемый гальванический элемент.
34. Прямая кулонометрия и общая характеристика метода.
35. Характеристика электродов. Электрохимическая ячейка и ее состав.
36. Адсорбция вещества – основа хроматографии. Общая характеристика метода.
37. Классификация методов хроматографии.
38. Теоретические представления в хроматографии.
39. Основные узлы приборов для хроматографического анализа.
40. Газовая хроматография, колонки и детекторы.
41. Аналитическая реакционная газовая хроматография. Практическое применение газовой хроматографии.
42. Жидкостная адсорбционная хроматография, теоретические представления.
43. Основные узлы приборов жидкостной хроматографии.
44. Тонкослойная хроматография, основные элементы установок.
45. Характеристика жидкостно-жидкостной распределительной хроматографии.
46. Сущность ионообменной и гель-хроматографий.
47. Типы ионообменных смол и практическое применение ионообменной хроматографии.
48. Ионная хроматография. Практическое применение.
49. Методы ионной хроматографии.
50. Погрешность, ее виды, способы уменьшения.
51. Графическое выражение полученных результатов.
52. Ошибки, способы уменьшения.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Русин, Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / Г.Г. Русин. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303 с.

2. Ягодин, Б.А. Практикум по агрохимии / Б.А. Ягодин [и др.]. – М.: Агропромиздат, 1987. – 512 с.
3. Васильев, В.П. Практикум по аналитической химии: учеб. пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина. – М.: Химия, 2000. – 328 с.
4. Мухина, Е.А. Физико-химические методы анализа / Е.А. Мухина. – М.: Химия, 1995. – 295 с.
5. Липунов, И.Н. Физико-химические методы анализа. / И.Н. Липунов, Л.И. Гуревич. – Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1990. – 305 с.
6. Москвин, Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицина. – Л.: Химия, 1991. – 250 с.
7. Цитович, И.К. Курс аналитической химии: учеб. для сельхоз. вузов. / И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 1985. – 400 с.
8. Дероум, Э. Современные методы ЯМР для химических исследований / Э. Дероум. – М.: Мир, 1992. – 195 с.
9. Золотов, Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 268 с.
10. Методы анализа чужеродных веществ в пищевых продуктах (Сб. нормативных материалов). – М., 1994. – 160 с.
11. Муравьев, А.Г. Руководство по определению качества воды полевыми методами / А.Г. Муравьев. – СПб.: Крисмас+. – 224 с.
12. ГОСТ 26929-86. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Методы определения токсичных элементов. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 130 с.
13. ГОСТ 28178-89. Дрожжи кормовые. Методы испытаний. М.: Изд-во стандартов, 1993. – 48 с.
14. Захаров, Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях: справ. изд.-2-е изд., перераб. и доп. / Л.Н. Захаров. – Л.: Химия, 1991. – 336 с.
15. Методические указания по атомно-абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. – М., 1994. – 25 с.
16. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. – СПб.: Крисмас +, 1998. – 224 с.

Физико-химические методы анализа

Курс лекций

Новоселова Наталья Валерьевна

Редактор Л.М. Убиенных

Санитарно-эпидемиологическое заключение № 24.49.04.953.П. 000381.09.03 от 25.09.2003 г.

Подписано в печать 18.02.2009. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1962

Печать – ризограф. Объем 10,25 п.л. Тираж 110 экз. Заказ № 1962

Издательство Красноярского государственного аграрного университета

660017, Красноярск, ул. Ленина, 117